T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE NANCY

pour l'obtention

DU TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

Jean-Noël GONY

ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DU PHOSPHATE URANIFERE DE BAKOUMA
(République Centrafricaine)

Soutenue publiquement le 7 Juillet 1969 devant la Commission d'Examen

M. le Professeur J. BOLFA	Président
M. le Professeur P. BLAZY	Membres
M. le Professeur J. PROTAS	Membres
M. P. MOURET	Invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551920_0017

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE NANCY

pour l'obtention

DU TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

Jean-Noël GONY

ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DU PHOSPHATE URANIFERE DE BAKOUMA
(République Centrafricaine)

Soutenue publiquement le 7 Juillet 1969 devant la Commission d'Examen

M. le Professeur J. BOLFA	Président
M. le Professeur P. BLAZY	Membres
M. le Professeur J. PROTAS	Membres
M. P. MOURET	Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE NANCY — FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1968/69

DOYEN : M. AUBRY

ASSESSEUR : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT

Professeur honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMAN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL -

Maîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - Mlle MATHIEU.

PROFESSEURS

MM.	ROUBAULT	Géologie		GAYET	Physiologie
	VEILLET	Biologie Animale		HADNI	Physique
	BARRIOL	Chimie Théorique	*	BASTICK	Chimie
	BIZETTE	Physique		DUCHAUFOUR	Pédologie
	GUILLIEN	Electronique		GARNIER	Agronomie
	LEGRAS	Mécanique Rationnelle		MEEL	Chimie Organique Industrielle
	BOLFA	Minéralogie		BERNARD	Géologie Appliquée
	NICLAUSE	Chimie	*	CHAMPIER	Physique
	FAIVRE	Physique Appliquée	*	GAY	Chimie Biologique
	AUBRY	Chimie Minérale		STEPHAN	Zoologie
	COPPENS	Radiogéologie	*	CONDE	Zoologie
	DUVAL	Chimie	*	WERNER	Botanique
	FRUHLING	Physique		EYMARD	Calcul Différentiel & Intégral
	HILLY	Géologie		LEVISALLES	Chimie Organique
	LE GOFF	Génie Chimique		FELDEN	Physique
	SUBNER	Physique Expérimentale	*	GOSSE	Mécanique Physique
	CHAPON	Chimie Biologique	*	DAVOINE	Physique (ENSMIN)
	HEROLD	Chimie Minérale Industrielle		HORN	Physique (1° cycle)
	SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	*	ROCCI	Géologie
	MALAPRADE	Chimie	*Mme	LUMER	Mathématiques
*	MANGENOT	Botanique		DELPUECH	Chimie physique

N...	Chimie Biologie
N...	Mécanique Appliquée
N...	Analyse Supérieure
N...	Méthodes Mathématiques de la Physique
N...	Mécanique Rationnelle

(*) Professeur titulaire à titre personnel

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme	BASTICK	Chimie P.C. EPINAL
MM.	GUDEFIN	Physique
	VUILLAUME	Psychophysiologie
	FRENTZ	Biologie Animale
	MARI	Chimie (ISIN)
	AUROUZE	Géologie
	DEVIOT	Physique du Solide
MM.	FLECHON	Physique P.C.
Mle	HUET	Mathématiques C.B.G.
	VIGNES	Métallurgie
	BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)
	BLAZY	Minéralogie Appliquée (ENSG)
	JANOT	Physique P.C. EPINAL
	CACHAN	Entomologie Appliquée (ENSA)

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	JACQUIN	Pédologie et Chimie agricoles
	MAINARD	Physique M.P.
	MARTIN	Chimie P.C.
	PAULMIER	Mécanique Expérimentale
	PROTAS	Minéralogie
	JOZEFOWICZ	Physico-chimie
	JURAIN	Géologie C.B.G.
	RIVAIL	Chimie Appliquée (CUCES)
	VILLERMAUX	Génie Chimique
	METCHE	Biochimie appliquée (Brasserie)
	PAIR	Mathématiques Appliquées
	BAUMANN	Physique 1° Cycle
	DURAND	Physique
	GRANGE	Physique (ISIN)
	DEPAIX	Probabilités et Statistiques
MM.	BAVEREZ	Chimie (ENSIC)
	CHAMBON	Exploitation Minière (Mines)
	HUSSON	Physique (ENSEM)
	WEISSLINGER	Physique
	GERL	Physique
	ROQUES	Chimie Minérale
	FERRIER	Mathématiques
	N...	Mécanique des fluides (ISIN)
	N...	Mécanique (ISIN)
	N...	Mathématiques
	N...	Mathématiques P.C.
	N...	Mathématiques C.B.G.
	N...	Physiologie Animale
	N...	Mathématiques M.P.

CHARGES D'ENSEIGNEMENTS

MM. AMARIGLIO, COEURE, DAVRAINVILLE, GILORMINI, GIRARDEAU, HILY, MAURIN, NOVERRAZ, OVAERT, RUYER, WEBER.

Je dédie ce mémoire :

- A mes maîtres, en hommage respectueux à leur enseignement

- A ma femme, en témoignage de mes sentiments affectueux

- A mes parents, avec ma profonde reconnaissance filiale

A V A N T - P R O P O S

Il m'est agréable d'exprimer ici mes sentiments de profonde gratitude à tous ceux qui m'ont permis d'accomplir ce travail.

Au terme de mes études à l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie, j'ai dû à l'obligeance de Monsieur PECQUEUR, Directeur-Adjoint de la Direction des Productions du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, que cet organisme m'accorde une bourse de thèse. C'est à lui que s'adresse d'abord ma vive reconnaissance.

Je tiens ensuite à remercier respectueusement Monsieur le Doyen Marcel ROUBAULT, Membre de l'Institut, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy, grâce auquel j'ai pu disposer des installations uniques du vaste ensemble des Sciences de la Terre à Nancy, et effectuer mes travaux dans les conditions les plus favorables.

Ma reconnaissance va aussi très sincèrement à Monsieur MOURET, Chef du Service d'Etudes de Concentration au COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, qui m'a accueilli, a fixé le cadre de mes recherches, et, me connaissant au début à peine, a bien voulu me conseiller et me guider avec une compétence et une générosité que je ne saurais jamais oublier.

Monsieur Pierre BLAZY, Professeur à la Faculté des Sciences et Directeur-Adjoint de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie, a su diriger mes recherches à la Station de Traitement des Minerais, avec un dynamisme créateur qui m'a permis de vaincre les difficultés apparaissant au long de ces deux années d'études. Je lui dis ici toute ma gratitude.

Ayant dû utiliser des techniques d'analyses particulières, j'adresse tous mes remerciements à ceux qui m'ont facilité leur mise en oeuvre :

Monsieur le Professeur BOLFA qui me fait l'honneur de présider ce jury, et Monsieur le Professeur PROTAS, qui a accepté la charge d'en être membre, ont mis à ma disposition l'appareillage de diffraction X nécessaire, dans le Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de la Faculté des Sciences

de Nancy, et m'ont facilité l'accès du Centre de Calcul Automatique. Je leur fais part de mes plus vifs remerciements, ainsi qu'aux chercheurs de leur laboratoire dont j'ai pu apprécier le dévouement.

Monsieur le Professeur BASTICK m'a permis, dans son Laboratoire de Physique Industrielle à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, de mettre au point la méthode d'analyse par spectroscopie infrarouge. Je lui dois ici toute ma gratitude, à laquelle j'associe Monsieur BAVEREZ, Maître de Conférences.

Je n'oublierai pas de remercier, au Centre de Recherches Pétrographiques de Nancy, Monsieur DE LA ROCHE, Directeur-Adjoint, pour les facilités matérielles qu'il dispense volontiers, et, au Centre de Recherches Radiogéologiques de Nancy, Monsieur KOSZTOLANYI qui m'a fait bénéficier de ses connaissances en matière d'analyse polarographique.

Je n'omettrai pas non plus de dire ma reconnaissance aux personnes du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE qui m'ont apporté leur bienveillante contribution :

- Au Centre de Fontenay-aux-Roses, Messieurs BRANCHE et CHANTRET (Minéralogie Appliquée), Monsieur MARTIN (Analyses Chimiques).

- Au Centre de Pierrelatte, Monsieur BLANDENET (Spectroscopie Infrarouge).

- Au Groupement Afrique-Madagascar de Marseille, Messieurs BIGOTTE et MOLINAS.

En outre, comment ne pourrais-je mentionner que l'essentiel des idées contenues dans ce mémoire a été longuement discuté au sein de l'équipe des chercheurs de la Station de Traitement des Minerais : Messieurs DEGOUL, DELON, HOUOT, PREDALI, VALENCE. Et je dois rendre un hommage particulier à Monsieur CASES, Chargé de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique qui a suivi de très près mes travaux, avec un vif intérêt et un esprit critique tel que la confrontation de nos idées contribua de façon décisive à la mise au point de certaines méthodes expérimentales.

Enfin, je tiens à associer à ces remerciements mes amis techniciens, Monsieur MAGNOL, tous ceux qui ont collaboré à mes recherches, et le personnel libéralement mis à ma disposition pour la réalisation matérielle de cet ouvrage, grâce à Monsieur BLAZY, Directeur-Adjoint, et Monsieur PERRIN, Secrétaire Général, il s'agit notamment de Monsieur BAUER (photographies), Mademoiselle BOERKMANN (dactylographie), Monsieur LESTREIT (dessin), Monsieur CUNY (imprimerie), dont j'ai pu apprécier la compétence et le dévouement.

TABLE DES MATIERES

Pages

Chapitre I - INTRODUCTION 9

Chapitre II - LES PHOSPHATES URANIFERES DE BAKOUMA 13

II-1) Cristallochimie des apatites 14

II-11) Structure 14

II-12) Substitutions isomorphiques 17

II-121) Nature des substitutions isomorphiques 17

II-122) Effet sur les paramètres de réseau 18

II-2) Présentation du gisement de Bakouma 19

II-21) Cadre géographique 19

II-22) Situation géologique 19

II-23) Répartition de la minéralisation uranifère 22

Chapitre III - MATERIAUX - MATERIEL - METHODES EXPERIMENTALES 24

III-1) Matériaux 25

III-2) Matériel - Méthodes expérimentales 26

III-21) Les méthodes d'approche 26

III-211) La diffraction X 26

III-212) La sonde de Castaing 27

III-213) L'autoradiographie 27

III-22) Les méthodes d'investigation 28

III-221) La diffraction X 28

a) But des essais 28

b) Technique utilisée 28

c) Exploitation des résultats 30

III-222) La spectroscopie infrarouge 33

a) But des essais 33

b) Généralités sur la spectroscopie infrarouge 33

c) Techniques expérimentales 33

Pages

d) Interprétation des spectres 35

e) Exploitation des résultats 38

III-223) Les analyses chimiques 38

a) Dosages de SiO_2, Al_2O_3, fer total, P_2O_5, TiO_2, CaO, H_2O^+, H_2O^-, Fe^{2+}, F^- 38

b) Dosage du soufre 41

c) Dosages de Na^+, K^+, Mg^{2+}, V, Mo 41

d) Dosages de Sr^{2+} et Ba^{2+} 42

e) Dosage de CO_2 42

f) Détermination de l'état d'oxydation de l'uranium 44

g) Répartition de l'uranium VI 52

Chapitre IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION 53

IV-1) Observations préliminaires 54

IV-11) Composition minéralogique des échantillons 54

IV-12) Relations entre éléments 55

IV-121) Etude à la microsonde électronique 55

IV-122) Etude par autoradiographie 56

IV-13) Conclusion 56

IV-2) Variation de paramètres de réseau 57

IV-3) Nature de la substitution carbonatée 66

IV-4) Corrélations entre éléments 71

IV-41) Etude des éléments majeurs et mineurs 71

IV-411) Composition de la gangue 71

IV-412) Composition du phosphate 75

IV-42) Répartition des éléments en traces 82

IV-421) Répartition de l'uranium 82

IV-422) Répartition des autres éléments 89

Chapitre V - CONCLUSION 91

PLANCHES 94

ANNEXE 95

BIBLIOGRAPHIE 100

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Pages

Figure 1 - Structure de la fluorapatite, d'après une projection sur le plan (001). 15

Figure 2 - Arrangement des atomes entourant l'axe sénaire hélicoïdal de la fluorapatite. 15

Figure 3 - Projection(001) de la structure de la fluorapatite montrant le remplissage progressif des canaux. 16

Figure 4 - Carte géologique et structurale de la cuvette de Bakouma. 16

Figure 5 - Monochromateur focalisateur double avec chambre circulaire pour la méthode des poudres. 29

Figure 6 - Diagramme de diffraction obtenu par l'emploi d'un double monochromateur-focalisateur (échantillon 7). 29

Figure 7 - Modes normaux de vibration du groupement tétraédrique PO_4^{3-}. 36

Figure 8 - Modes normaux de vibration du groupement plan CO_3^{2-}. 36

Figure 9 - Schéma d'un enregistrement polarographique. 47

Figure 10 - Relation entre les paramètres de maille a et c. 47

Figure 11 - Spectre infrarouge type. 67

Figure 12 - Spectre infrarouge de l'échantillon 14. 67

Figure 13 - Spectre infrarouge de l'échantillon 2. 67

Figure 14 - Spectre infrarouge de l'échantillon 4. 68

Figure 15 - Spectre infrarouge de l'échantillon 15. 68

Figure 16 - Spectre infrarouge de l'échantillon 11. 68

Figure 17 - Allure des bandes OH^- des échantillons 14, 2, 4, 15, 11. 69

Figure 18 - Eléments majeurs et mineurs : pourcentages pondéraux. 72

Figure 19 - Relation Na_2O - Al_2O_3. 73

Figure 20 - Relation K_2O - Al_2O_3. 73

Pages

Figure 21 - Relation $MgO - Al_2O_3$. 74

Figure 22 - Relation $TiO_2 - Al_2O_3$. 74

Figure 23 - Teneurs atomiques et moléculaires des éléments liés à l'apatite. 76

Figure 24 - Relation $Ca^{2+} - PO_4^{3-}$. 77

Figure 25 - Relation $CO_3^{2-} - PO_4^{3-}$. 77

Figure 26 - Relation $Na^{+} - PO_4^{3-}$. 79

Figure 27 - Relation $F^{-} - PO_4^{3-}$. 79

Figure 28 - Relation entre le degré de substitution sodique et le degré de substitution carbonatée. 81

Figure 29 - Relation stoechiométrique $Na - CO_3$. 81

Figure 30 - Eléments en traces : teneurs en p.p.m. 83

Figure 31 - Relation $U^{4+} - PO_4^{3-}$. 84

Figure 32 - Relation $U^{4+} - F^{-}$. 84

Figure 33 - Relation $U^{4+} - CO_3^{2-}$. 85

Figure 34 - Relation $U^{4+} - Na^{+}$. 85

Figure 35 - Relation $U^{6+}_{lié} - PO_4^{3-}$. 87

Figure 36 - Relation $U^{6+}_{lié} - F^{-}$. 87

Figure 37 - Relation $U^{6+}_{lié} - CO_3^{2-}$. 88

CHAPITRE I

INTRODUCTION

En 1908, le physicien britannique STRUTT, examinant de façon systématique la radioactivité et la teneur en hélium d'un grand nombre de minéraux et de roches, remarqua le premier que la radioactivité des phosphates était nettement plus forte que celle des autres roches de l'écorce terrestre. Jusqu'en 1930, cette découverte ne fut considérée que comme une curiosité géochimique. En 1934, une première application fut proposée par des chercheurs soviétiques : essayant de démontrer que la densité de la végétation augmentait suivant la radioactivité du sous-sol, ils recommandèrent l'utilisation des phosphates, non seulement à cause de leurs propriétés fertilisantes, mais encore en raison de leur radioactivité.

Les choses en étaient là quand d'autres études permirent d'attribuer la radioactivité des phosphates à la présence d'uranium et de ses produits de filiation radiogéniques. On considéra dès lors les phosphates d'une manière plus sérieuse comme des minerais potentiels d'uranium.

Ainsi, en 1952, ATKIN et DAVIDSON publièrent sur le sujet un premier article de fond où ils passent en revue les principaux gisements existant alors dans le monde. Quelques années plus tard, VINOGRADOV (1956) conclut, d'une étude géochimique détaillée, que l'apatite ignée contient de 10 à 100 p.p.m. d'uranium et que l'apatite sédimentaire en contient de 50 à 300 p.p.m., c'est-à-dire 15 à 90 fois plus que l'ensemble des roches terrestres (3 p.p.m.). Par la suite, en 1958, CLARKE et ALTSCHULER affirment que l'apatite est bien le minéral hôte de l'uranium par excellence.

Les phosphates interviennent donc tout particulièrement dans la fixation et la concentration de l'uranium au cours de son cycle géochimique naturel. Des évaluations précises montrent qu'ils représentent de gros tonnages d'uranium, comme l'indiquent les chiffres du tableau suivant, concernant les grands gisements mondiaux phosphatés (ALTSCHULER et YOUNG, 1958).

Localisation	Réserves actuelles			Ressources possibles			Total	
	P_2O_5	Apatite	U	P_2O_5	Apatite	U	Apatite	U
Floride : formation de Bone Valley	330	870	87	600	1 600	160	2 500	250
Floride : formation Hawthorn	-	-	-	4 600	11 000	1 100	11 000	1 100
Ouest des Etats-Unis : formation Phosphoria	870	2 300	230	5 800	15 000	1 500	17 000	1 700
Maroc	4 800	13 000	1 300	6 420	16 900	1 690	30 000	3 000

P_2O_5 : x 10^6 t

Apatite : x10^6 t

U : x 10^3 t (0,1 °/oo)

La récupération de l'uranium comme sous-produit de la fabrication de phosphate triple est alors parfaitement envisageable (BARR, 1955). Mais, dans la mesure où la production d'engrais n'est pas économiquement rentable et où la teneur en uranium est suffisamment élevée, il vient immédiatement à l'esprit de valoriser directement le minerai. Le gisement de Bakouma, en République Centrafricaine, répondant exactement à ces impératifs, le COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE nous demanda d'en étudier les principales caractéristiques minéralogiques et cristallochimiques. Ces paramètres, qui peuvent diriger la fixation et la distribution de l'uranium, ont en effet une extrême importance sur le choix de tout procédé d'extraction.

Entreprises dans ce but, nos recherches ont commencé par des méthodes d'approche, nous renseignant sur la nature des phases constituant le minerai (diffraction X) sur la répartition des élèments majeurs et mineurs (sonde de Castaing), sur la

dispersion de l'uranium (autoradiographie). Constatant alors une certaine liaison entre l'uranium et l'apatite, nous avons voulu quantifier le phénomène par l'étude du chimisme de l'apatite (diffraction X, spectrophotométrie infrarouge, analyses chimiques) et par la détermination de l'état d'oxydation de l'uranium associé au minerai (polarographie). Le présent mémoire rend compte de cette démarche analytique et des résultats obtenus.

CHAPITRE II

LES PHOSPHATES URANIFERES DE BAKOUMA

Les roches phosphatées n'ont pas de composition pétrographique particulière : elles comprennent des roches diverses plus ou moins phosphatées, que ce soient des calcaires, des grès, des schistes ou des roches ignées. A Bakouma il s'agit de phosphorites, c'est-à-dire de roches sédimentaires riches en phosphates de calcium qui, appartenant au groupe de l'apatite, représentent les réserves uranifères les plus importantes.

Aussi, avant de présenter plus en détail dans ce chapitre le gisement, nous pensons essentiel de rappeler d'abord les particularités cristallochimiques des apatites.

II-1) Cristallochimie des apatites

II-11) Structure

La structure atomique de la fluoroapatite a été mise en évidence indépendamment par NARAY-SZABO et MEHMEL en 1930, qui lui ont attribué le groupe spacial P $6_3/m$, et la formule structurale $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. La maille unité (cf. figure 1) contient six tétraèdres PO_4^{3-}, trois sur un miroir plan à la cote 1/4, trois sur un miroir plan à la cote 3/4 . Ces tétraèdres sont liés aux ions Ca^{2+} dont :

- deux sont situés entre les miroirs plans, aux cotes 0 et 1/2, constituant des colonnes allongées selon c en x = 1/3 ; y = 2/3 et x = 2/3 ; y = 1/3.

- trois sont placés dans les miroirs plans, aux cotes 1/4 et 3/4, en triangles centrés sur l'axe sénaire hélicoïdal entourant une colonne d'ions F^- allongée selon c en x = 0 ; y = 0 (cf. figure 2).

BEEVERS et MC INTYRE (1946) décrivent cette structure de façon plus imagée en la comparant à un gâteau de miel dont les parois seraient formées de colonnes Ca - O et les cellules seraient occupées par des colonnes Ca - F. Il existe donc des canaux dont la figure 3 schématise le remplissage progressif, d'après ALTSCHULER et YOUNG (1958) :

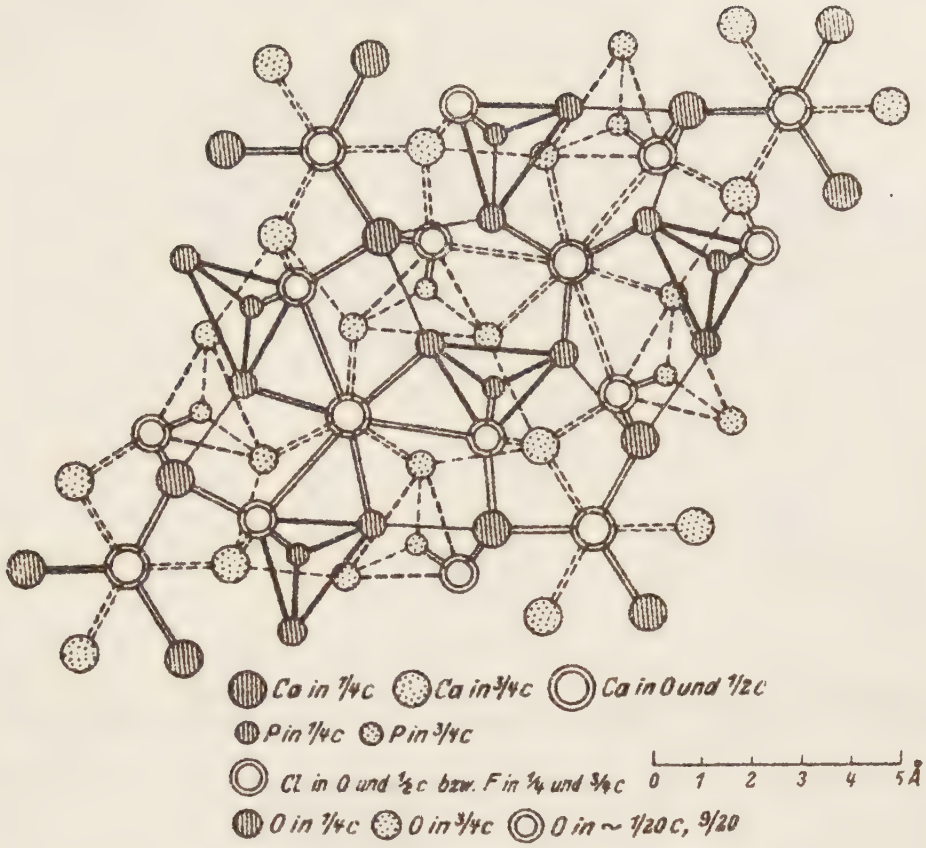


Figure n° 1

Structure de la fluorapatite, d'après une projection sur le plan (001), tirée de HERMAN et al. (1928-1932)

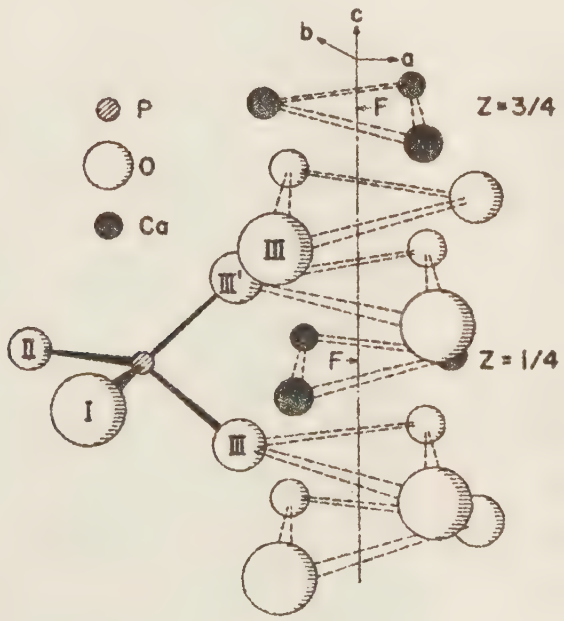


Figure n° 2

Arrangement des atomes entourant l'axe sénaire hélicoïdal de la fluorapatite, d'après YOUNG et al. (1967)

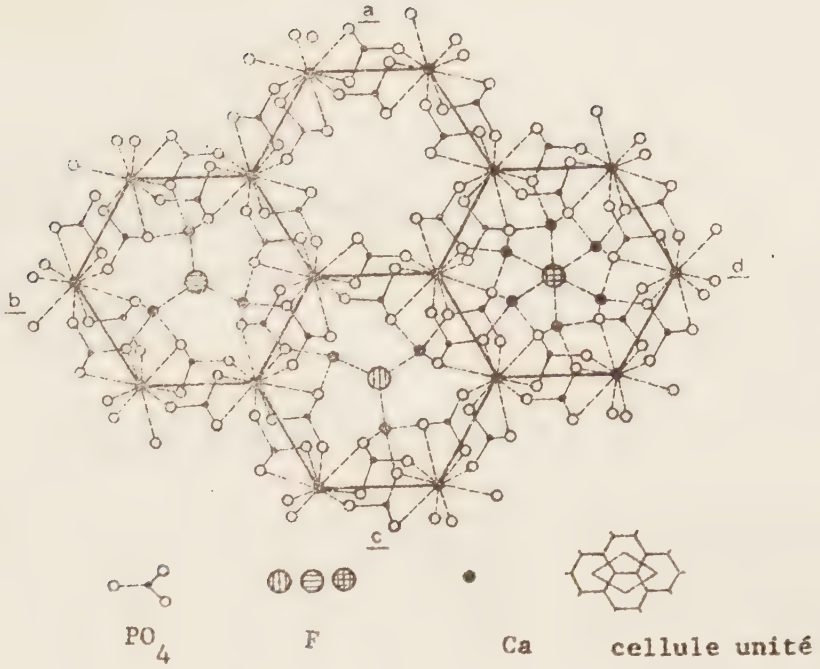


Figure n° 3

Projection (001) de la structure de la fluorapatite montrant le remplissage progressif des canaux, d'après ALTSCHULER et YOUNG (1958)

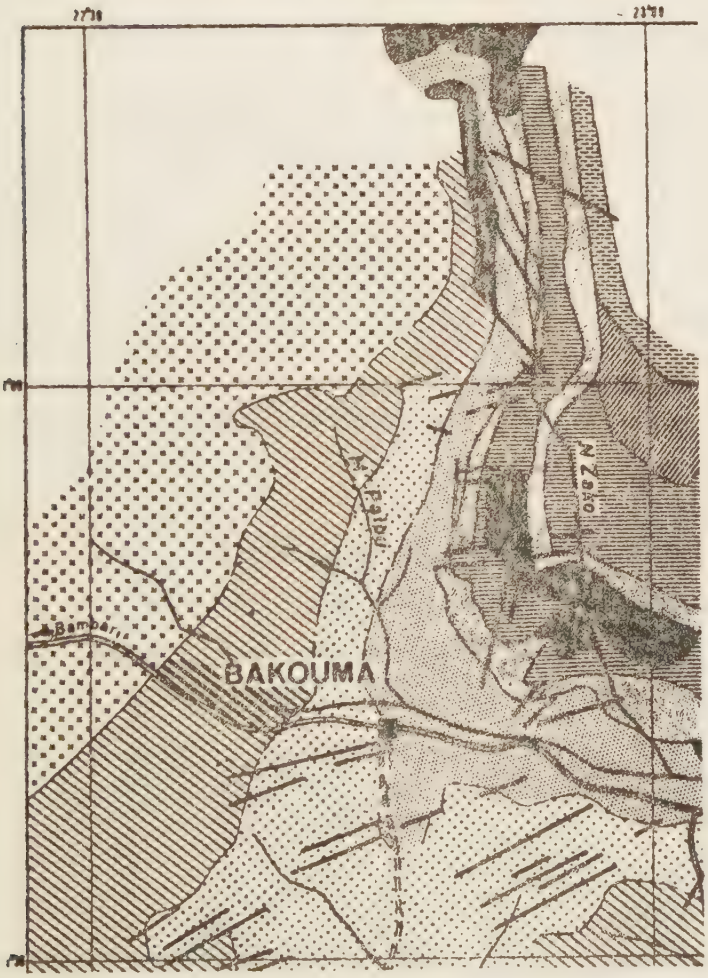


Figure n° 4

Carte géologique et structurale de la cuvette de Bakouma, d'après BIGOTTE et BONIFAS (1968)

LEGENDE

- Recouvrement latéritique
- Grès de Mouka-Ouadda
- Série de Dialinga Zianga. Faciès greseux
- Série de Dialinga Zianga Faciès pélitique
- Série de Bakouma
- Grès de la Nakando
- Série de Bougboulou
- Quartzite et séricite schistes
- Schistes verts amphiboliques
- Socle
- Intrusion dolèritique
- Piste
- Marigot

- en a, la structure incomplète, avec ses canaux vides.
- en b, le remplissage des canaux au niveau 1/4.
- en c, le remplissage des canaux au niveau 3/4 .
- en d, la structure complète.

II-12) Substitutions isomorphiques

Dans les apatites naturelles, la composition théorique précèdente de 10 Ca^{2+}, 6 P^{5+}, 2 F^- et 24 O^{2-} apparaît rarement. Des substitutions isomorphiques interviennent fréquemment pour la modifier, en agissant même sur les paramètres de réseau.

II-121) Nature des substitutions isomorphiques

MUROWCHICK et WHIPPO (1967) notent par exemple :

- en substitution à Ca^{2+} (0.99 Å de rayon ionique) : Mg^{2+} (0.66 Å), Mn^{2+} (0.80 Å), Na^+ (0.97 Å), U^{4+} (0.97 Å), des terres rares (1 ± Å), Sr^{2+} (1.12 Å), Ba^{2+} (1.32 Å), K^+(1.33 Å), H_3O^+ (1.40 Å).

- en substitution à P^{5+} (0.36 Å) de rayon ionique) : C^{4+} (0.16 Å), S^{6+} (0.30 Å), Si^{4+} (0.42 Å), Cr^{6+} (0.52 Å), V^{5+} (0.59 Å).

- en substitution à F^- (1.36 Å de rayon ionique) : OH^- (1.40 Å), H_2O (1.40 Å), Cl^- (1.81 Å), CO_3^{2-}.

Ces remplacements ne sont pas quelconques : ils ont lieu entre éléments de rayons ioniques voisins et procèdent par couplage ou diadochie pour maintenir la neutralité électrique du cristal. Par exemple, BEATTY et al (1966), FRAZIER et al (1967), AMES (1959) observent une corrélation positive entre la teneur en sodium et la teneur en carbonate. SIMPSON (1964), confirmant ce couplage, ajoute qu'il est d'autant plus marqué que le pH du milieu de précipitation est élevé.

Les minéraux ainsi constitués portent des noms particuliers :

hydroxyapatite	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
chlorapatite	$Ca_{10}(PO_4)_6(Cl)_2$
francolite	$Ca_{10}(PO_4,CO_3)_6(F)_2$
dahllite	$Ca_{10}(PO_4,CO_3)_6(OH)_2$
voelckérite	$Ca_{10}(PO_4)(F,OH,O)_2$...

II-122) Effets sur les paramètres de réseau

Les substitutions isomorphiques altèrent les liaisons interatomiques, comme le prouvent les variations des paramètres de réseau, a et c :

Auteur	Minéral	a (Å)	c (Å)
YOUNG (1967)	fluorapatite	9.364 ± 0.005	6.879 ± 0.005
	hydroxyapatite	9.422 ± 0.003	6.883 ± 0.003
BEATTY et al (1966)	francolite	9.368 ± 0.002	6.890 ± 0.002
LEHR et al (1968)	francolite	9.322 ± 0.002	6.880 ± 0.002
BROPHY et al (1968)	francolite	9.346 ± 0.002	6.887 ± 0.002
	dahllite	9.419 ± 0.002	6.886 ± 0.002
SIMPSON (1968)	dahllite potassique	9.436 ± 0.002	6.874 ± 0.002
DENISOV et al (1961)	francolite strontique	9.385 ± 0.002	6.896 ± 0.001

D'une façon générale :

- quand OH^- se substitue à F^-, a augmente et c reste constant (BHATNAGAR, 1967).
- quand CO_3^{2-} se substitue à OH^-, a augmente et c diminue (BONEL et al, 1966).
- quand CO_3^{2-} se substitue à PO_4^{3-}, a diminue et c augmente (KLEIN et al, 1967).
- quand un gros cation (Sr^{2+} ou K^+) se substitue à Ca^{2+}, a augmente en même temps que c (SIMPSON, 1968 - DENISOV et al, 1961).

La variété de toutes ces substitutions laisse donc penser que les apatites sédimentaires, cristallisant dans un environnement variable, auront des propriétés variables, non seulement pour chaque dépôt, mais encore à l'intérieur d'un même dépôt. Aussi l'étude de leur chimisme pour un gisement donné garde-t-elle tout son intérêt.

II-2) Présentation du gisement de Bakouma

II-21) Cadre géographique

La région minéralisée de Bakouma se trouve dans la partie Est de la République Centrafricaine. Elle est située à 480 kilomètres à vol d'oiseau au Nord-Est de Bangui, et appartient à la préfecture de Bangassou (cf. planche I).

L'allure générale de la région est celle d'une plaine vallonnée dont l'altitude moyenne est voisine de 550 mètres. Sur les collines se succèdent des forêts sèches, des cuirasses latéritiques, et des savanes boisées. Le fond des vallées est occupé par des forêts très denses où les méandres des rivières sont souvent très marécageux.

Le climat est tropical, humide, avec une légère influence équatoriale.

II-22) Situation géologique

Cette région se rattache à la cuvette du Congo, immense bassin sédimentaire en périphérie duquel le substratum précambrien affleure largement (cf. planche I). Sous les séries de couverture apparaissent, en disposition structurale variable, des séries intermédiaires discordantes sur le socle métamorphique et granitisé appelé "complexe de base". L'étude stratigraphique, menée entre 1949 et 1953, puis vers 1960 par J.L. MESTRAUD (1952, 1953, 1964) a été reprise et complétée depuis par le Commissariat à l'Energie Atomique au cours de plusieurs campagnes de sondages. Rassemblant les résultats obtenus, G. BIGOTTE et G. BONIFAS (1968) peuvent ainsi mettre en évidence plusieurs faits nouveaux, dans les séries anciennes et les dépôts de couverture identifiées par MESTRAUD (cf. figure 4).

* Les séries anciennes :

La région de Bakouma est une demi-cuvette ouverte vers le Nord-Est, appuyée à l'Ouest et au Sud sur les terrains métamorphiques du complexe de base par deux puissantes séries :

- le système de Bangui-Ketté à la base (micaschistes et quartzites).
- la série de Bougboulou au sommet (schistes quartzeux micacés).

Ces séries sont recouvertes en discordance par les grès - quartzites de la Nakando caractérisant une sédimentation détritique fluvio-deltaïque. Après une phase d'émersion terminale visible par une surface d'érosion silicifiée, se déposent les pélites de la M'Bania, localement gréseuses ou carbonatées.

La série de Bakouma vient ensuite, peut-être en discordance, étant donné ses caractères sédimentologiques particuliers :

- elle commence par une formation fluvio-glaciaire, grossière à la base (tillites), puis fine (argilites varvées) et passant à des faciès schisteux noirs.
- elle se poursuit par des dépôts carbonatés et dolomitiques de moins en moins magnésiens vers le sommet.

Une nouvelle séquence grésopélitique constitue alors la série de la Dialinga, entrecoupée d'épanchements doléritiques comme les carbonates précédents. Elle termine, dans l'état actuel des connaissances, l'histoire sédimentaire du Précambrien de Bakouma.

* Les dépôts de couverture :

La formation carbonatée de Bakouma, encadrée à l'Ouest par les quartzites de la Nakando et à l'Est par les quartzites de la Dialinga, favorise le développement d'un couloir d'érosion, occupé par le lit de la rivière M'Patou (cf. figure 4). Le toit de la formation présente ainsi des phénomènes d'érosion karstique, marqués par des fosses de 70 à 150 mètres de largeur, descendant brutalement jusqu'à 80

mètres de profondeur à l'intérieur des carbonates. Dans ces fosses se sont succédées diverses phases de remblaiement et d'érosion :

- érosion karstique du niveau carbonatée, de la fin du Précambrien au début du Secondaire.

- dépôt de grès de Mouka-Ouadda, d'âge Jurassique probable.

- reprise de l'érosion.

- dépôt de la formation phosphatée du M'Patou.

- phase d'érosion.

- alluvionnement actuel par la rivière M'Patou.

* Cas particulier de la formation du M'Patou :

Cette formation est essentiellement constituée de phosphates de chaux ou d'alumine, associés à des argiles, des passées de silex, des rognons carbonatés. Elle renferme quelques niveaux sableux et des niveaux de cuirasse latéritique.

La séquence repose en discordance sur les dolomies précambriennes par l'intermédiaire des grès argileux du Mouka-Ouadda, ou de calcaires phosphatés datés du Crétacé Inférieur, ou d'argiles. Elle comprend :

- à la base, des niveaux argileux sombres, riches en pyrite et en matières organiques, puissants de 0 à 20 mètres ; correspondant à un milieu de dépôt réducteur, ils peuvent contenir des lentilles de lignite.

- au-dessus, se succèdent des lentilles phosphatées rouges, brunes, jaunes, puissantes de 20 à 25 mètres.

- en surface, les niveaux sont altérés et progressivement lessivés. Les teintes des phosphates s'éclaircissent, et on observe un niveau cuirassé dont l'épaisseur peut atteindre 5 mètres.

Les niveaux siliceux, en rognons ou en tables, se rencontrent fréquemment dans la moitié inférieure de la formation. Les déterminations de minéraux argileux montrent que, dans les niveaux supérieurs d'altération latéritique, la kaolinite prédomine et que, dans les niveaux inférieurs, prédominent l'illite et la montmorillonite.

L'âge d'une partie de la formation du M'Patou a pu être défini avec précision comme éocène par études pallinologiques. Ce fait prouve donc une extension considérable et ignorée jusqu'alors, de la mer des phosphates tertiaires à l'intérieur du continent africain.

II-23) Répartition de la minéralisation uranifère

Sous un recouvrement alluvionnaire et latéritique dont l'épaisseur atteint au maximum 9 mètres on distingue :

- une zone d'oxydation, jusqu'à environ 20 mètres de profondeur : le minerai y est peu phosphaté (P_2O_5 = 7 % en moyenne) mais fortement uranifère (5 °/oo). Des essais d'extraction alcaline montrent que l'uranium est lié à la présence de minéraux libres (autunite), les rendements étant de l'ordre de 80 %.

- une zone de transition, jusqu'à 25 mètres de profondeur : si le minerai est plus phosphaté (P_2O_5 = 15 % environ), l'autunite persiste encore, mais plus rarement. Ainsi, l'attaque alcaline ne suffit plus à solubiliser l'uranium entièrement.

- une zone de cémentation, jusqu'à 35 mètres de profondeur : la teneur en phosphate tricalcique est élevée (P_2O_5 = 25 % en moyenne), et le minerai peut contenir plus ou moins irrégulièrement de la sidérite ou de la pyrite. Si la teneur en uranium reste forte (3 °/oo environ), on constate que l'extraction alcaline ne donne aucun résultat et qu'il faut procèder à des attaques oxydantes beaucoup plus énergiques pour libérer l'uranium.

Dans la mesure où le seul moyen d'extraction consiste, pour le minerai très phosphaté, à détruire la structure de l'apatite, il est donc logique a priori d'envisager la fixation de l'uranium par cette structure. Par contre, dans les conditions superficielles d'altération, notamment liées à l'existence de la nappe phréatique de la rivière M'Patou, le schéma diagénétique suivant pourrait se produire :

- lessivage de la pyrite.
- libération d'acide sulfurique.
- attaque de l'apatite avec libération et oxydation éventuelle de l'uranium.
- formation locale d'autunite.

En effet, on remarque dans les niveaux minéralisés, la présence constante d'oxyde ferrique en assez forte teneur, parfois associé à des cubes de pyrite corrodés.

Nous nous sommes donc attachés à compléter et à confirmer ces considérations générales sur la liaison uranium - apatite en analysant des échantillons prélevés dans des sondages provenant de diverses zones du gisement.

CHAPITRE III

MATERIAUX

MATERIEL - METHODES EXPERIMENTALES

III-1) Matériaux

Les échantillons étudiés ont été sélectionnés dans les zones caractéristiques du gisement en fonction du rendement d'extraction obtenu par attaque alcaline.

Nous disposons donc :

* Pour la zone supérieure d'oxydation, des échantillons 11 - 12 - 13 - 15 donnant des rendements compris entre 55 et 85 %.

* Pour la zone de transition, des échantillons 2 - 8 - 9 - 10 dont les rendements vont de 15 à 50 %.

* Pour la zone inférieure de réduction, des échantillons 1 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 14 d'où l'on n'extrait que de 1 à 10 % de l'uranium total.

La majorité des échantillons présente un faciès pulvérulent. Après tamisage du tout-venant, on constate toujours la répartition granulométrique suivante :

* une tranche $\geq$ 0,208 mm constituant environ 45 % du total.

* une tranche $\leq$ 0,53 mm comprenant également 45 % du total.

* une tranche intermédiaire correspondant au reste, c'est-à-dire au plus 10 % du total.

Mais l'examen de la classe $\geq$ 0,208 mm montre qu'il s'agit surtout d'une fausse granulométrie ; si effectivement il existe quelques gros grains phosphatés, on remarque que d'autres grains sont en fait, doit des agrégats de fines, soit des fines emballant des grains de plus grande taille.

La proportion en éléments fins est par conséquent beaucoup plus forte et s'élève en moyenne à 80 - 85 % du tout-venant.

Deux échantillons (7 et 14) seulement ont un faciès compact qui se rencontre de façon très éparse lors des sondages profonds.

Notre échantillonnage de travail est donc tel qu'il décrit les principales zones du gisement tout en représentant les deux faciès - pulvérulents et compacts - possibles.

III-2) Matériel - Méthodes expérimentales

III-21) Les méthodes d'approche

Nos recherches ont débuté par l'emploi systématique de méthodes d'analyses non destructives : il s'agissait pour nous de connaître de façon semi-quantitative la composition minéralogique de tous les échantillons, et d'obtenir une première indication sur les relations entre éléments majeurs et éléments mineurs. Dans ce but nous avons utilisé la diffraction X, la microsonde de Castaing, l'autoradiographie.

III-211) La diffraction X

Cette étude a été effectuée au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy (C.R.P.G.), sur un diffractomètre C.G.R. à compteur Geiger-Müller.

Le principe de la méthode est connu : les plans réticulaires des minéraux constituant un échantillon réduit en poudre diffractent le rayonnement monochromatique incident (radiation Cu Kα) lorsqu'ils sont en incidence de Bragg. Si l'échantillon occupe le centre d'une platine goniométrique (montage Debye-Scherrer), le rayonnement diffracté peut être reçu par un compteur placé sur la circonférence de la platine. Or le goniomètre permet la rotation du bras du compteur et celle du porte-échantillon à une vitesse rigoureusement moitié : le balayage de toutes les incidences possibles est ainsi réalisé, à une vitesse donnée - 0,500° par minute dans notre cas -. Un circuit intégrateur couplé au compteur fournit donc l'enregistrement de l'intensité en fonction de l'angle d'incidence.

Il est alors facile de calculer les distances interréticulaires et de mesurer l'intensité des plans diffractants. Dans ces conditions on identifie les phases de l'échantillon et évalue leurs proportions respectives de manière semi-quantitative, d'un échantillon à l'autre.

III-212) Le microanalyseur à sonde électronique de Castaing

Ces analyses ont été conduites par les services du Bureau de Recherches Géologiques et Minières (B.R.G.M.) d'Orléans - La Source.

La sonde de Castaing est une application nouvelle du principe de la spectrographie d'émission X. Le processus d'analyse est le suivant :

- on focalise un faisceau électronique à la surface du matériau, de manière à provoquer une émission X.

- on décompose, en fréquences et intensités, le rayonnement X émis par la zone d'impacts, pour en identifier les éléments.

Un dispositif récent, appelé "scanning" permet d'explorer systématiquement une plage carrée de quelques centaines de microns de côté, et d'obtenir ainsi sur un écran fluorescent "l'image X" d'une partie de la surface de l'échantillon. Le spectromètre étant réglé sur un élément donné, l'image montre donc la répartition de l'élément dans la section, avec un pouvoir séparateur de l'ordre du micron ; elle indique même aussi sa concentration, proportionnelle en un point donné à la luminosité de l'image.

C'est à cette technique particulière que nous avons fait appel pour préciser la répartition des éléments majeurs et mineurs principaux (Si, P, Ca, S, Fe, Sr, U) dans diverses sections polies.

III-213) L'autoradiographie

Ce procédé a été mis en oeuvre au Centre de Recherches Radiogéologiques de Nancy (C.R.R.).

Son principe est simple : on sait que les rayons émis par un corps radioactif impressionnent les plaques photographiques. Disposant actuellement de plaques à grains très fins et à forte concentration de bromure d'argent (dix fois plus environ que les plaques ordinaires), on peut alors "photographier" les trajectoires des particules radioactives (COPPENS, 1949 et 1957).

L'uranium étant émetteur α, il suffit de laisser de telles émulsions au contact de lames minces ou de sections polies pendant suffisamment longtemps (1 mois) : après développement, on se rend directement compte de la répartition de la radioactivité en examinant au microscope la distribution des traces des particules α. On peut ainsi décéler la présence d'inclusions très fines dont les dimensions sont souvent de l'ordre de quelques microns.

III-22) Les méthodes d'investigation

Grâce aux techniques précèdentes, nous connaissons les phases du minerai et avons visualisé la répartition de ses éléments constitutifs principaux. D'autres méthodes sont maintenant nécessaires pour l'étudier en détail : nous nous sommes servis de la diffraction X, la spectroscopie infrarouge et l'analyse chimique.

III-221) La diffraction X

a) But des essais

On sait que les substitutions isomorphiques ont une influence directe sur les paramètres de réseau des apatites. Il est donc intéressant de corréler les déformations de la maille unité aux divers remplacements en fonction de leur nature et de leur intensité.

b) Technique utilisée

Dans ce but nous devons évaluer les paramètres avec un maximum de précision, c'est-à-dire effectuer les mesures sur des diagrammes où les raies sont très finement enregistrées. Un pointé aussi précis exige que le rayonnement X diffracté soit rigoureusement monochromatique et soit focalisé sur l'enregistrement. Ces deux conditions sont réalisées par un montage appelé "double

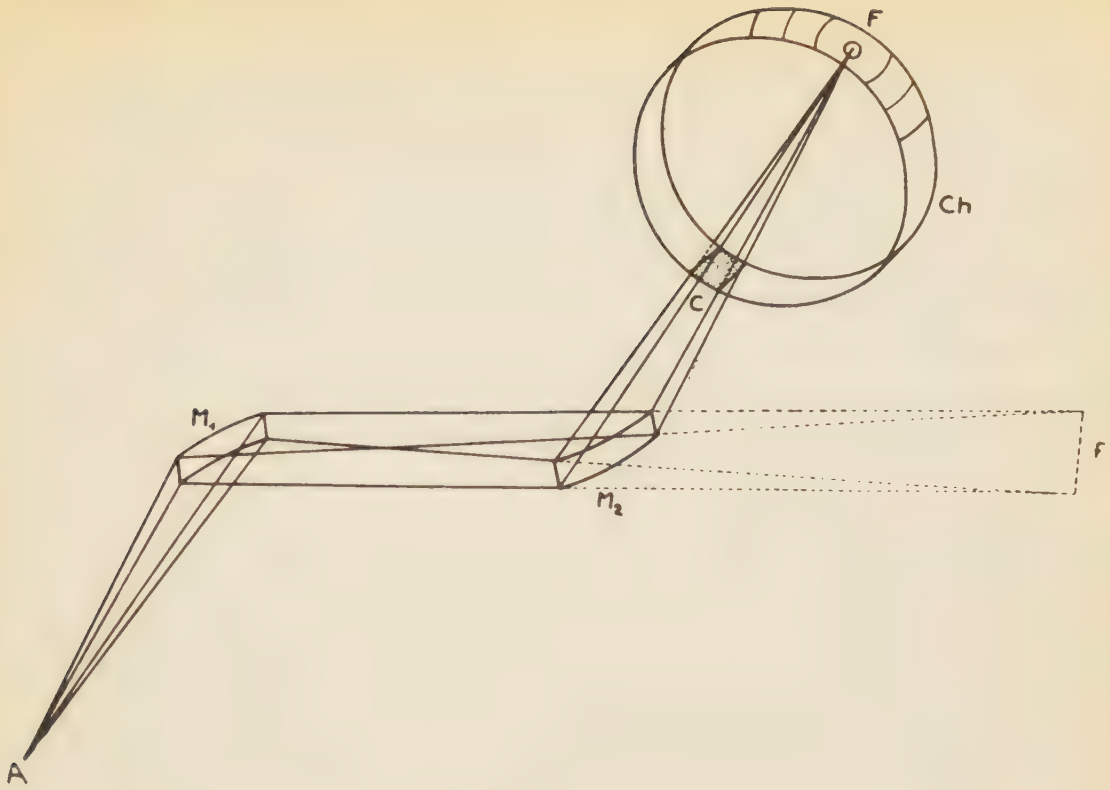


Figure n° 5

Monochromateur focalisateur double avec chambre circulaire pour la méthode des poudres, d'après BARRAUD (1960)

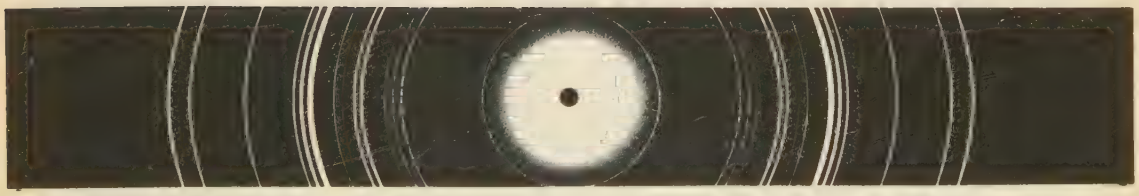


Figure n° 6

Diagramme de diffraction obtenu par emploi d'un double monochromateur focalisateur (échantillon 7)

focalisateur - monochromateur" que nous avons utilisé au Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Nancy.

Très schématiquement (cf. figure 5) le montage comporte un monochromateur M_1 qui reçoit les rayons émis par la source A et donnerait seul une raie monochromatique f ; un second monochromateur M_2 identique, croisé avec M_1, focalise au point F les rayons qui convergeraient selon la raie f : "le premier rassemble les rayons sur un segment de droite, le second concentre ce segment de droite en un point" (BARRAUD, 1960). On associe à l'ensemble une chambre Ch cylindrique, dérivée de celle de Seeman - Bohlin à l'intérieur de laquelle un film enregistre les figures de diffraction.

Ainsi, le faisceau monochromatique diffracté par la préparation placée en C sur la paroi de la chambre converge sur le film et l'impressionne. Le diagramme de raies offre l'aspect de celui de la figure 6. On remarque que les raies de diffraction - constituées par une portion des anneaux résultant de l'intersection des cônes de diffraction par le film cylindrique - n'ont pas une largeur constante : elles s'élargissent aux extrêmités mais par contre sont très fines en leur milieu, ce qui provient de la symétrie cylindrique des monochromateurs. De plus, des considérations géométriques simples montrent que si θ est l'angle de Bragg et R le rayon de la chambre, le diamètre 2 l des anneaux est donné par la relation : $2\ l = 8\ \theta\ R$. Or, en montage Debye et Scherrer (échantillon disposé au centre de la chambre), cette relation devient : $2\ l = 4\ \theta\ R$. A diamètre de chambre égal, la méthode Seeman - Bohlin conduit donc à un écartement des raies double : la précision en est améliorée, mais l'enregistrement est alors limité à des valeurs angulaires $2\ \theta$ au plus égale à 90°.

c) Exploitation des résultats

* Interprétation des clichés

Ayant identifié les raies diffractées par l'apatite (fiches A.S.T.M. : 5-876, 9-432, 12-1 et résultats obtenus par BROPHY, NASH (1968) et MAC CONNELL (1965), nous sélectionnons parmi les plus fines celles qui sont connues avec la meilleure précision et qui ne sont pas confondues avec les raies provenant d'autres minéraux.

* Affinement par moindres carrés

La relation $\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$ valable dans le système hexagonal donne des valeurs approchées x et y des paramètres a et c si on l'applique à des réflexions particulières (hko et ool). En fonction de ces valeurs x et y il est facile, par la même relation, de calculer les distances interréticulaires d_c des autres réflexions hkl. Naturellement, la valeur d_c est différente de la valeur d_o observée d'après la position de la raie correspondante.

L'affinement par moindres carrés consiste, par itérations successives, à faire converger la valeur d_c calculée vers la valeur d_o observée. En effet, si $\Delta = d_o - d_c$, la fonction $U = \sum_i \Delta_i^2$ étendue aux i réflexions hkl choisies dépend des variables x et y par l'intermédiaire de d_c. L'affiner revient à trouver les valeurs des accroissements δx et δy, à donner aux variables de cette fonction pour qu'elle devienne minimale.

Dans ces conditions, si U' $(x + \delta x, y + \delta y)$ est la solution obtenue, on a : $\frac{\partial U'}{\partial x} = 0$, $\frac{\partial U'}{\partial y} = 0$. Les accroissements δx et δy étant petits, on peut développer U' en série de Taylor limitée au premier ordre :

$$U' = U + \delta x \frac{\partial U}{\partial x} + \delta y \frac{\partial U}{\partial y}$$

Donc : $$\frac{\partial U'}{\partial x} = \frac{\partial U}{\partial x} + \delta x \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \delta y \frac{\partial^2 U}{\partial x . \partial y} = 0$$

et $$\frac{\partial U'}{\partial y} = \frac{\partial U}{\partial y} + \delta x \frac{\partial^2 U}{\partial x . \partial y} + \delta y \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = 0$$

En ne considérant que les termes diagonaux en $\frac{\partial^2}{\partial^2}$ on obtient : $\frac{\partial^2}{\partial - 2}$

$$\boxed{\delta x = - \frac{\frac{\partial U}{\partial x}}{\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}} \quad \text{et} \quad \delta y = - \frac{\frac{\partial U}{\partial y}}{\frac{\partial^2 U}{\partial y^2}}} \qquad (1)$$

Or $U = \sum_i \Delta_i^2 = \sum_i \left| d_o - d_c \right|_i^2$

Donc $\frac{\partial U}{\partial x} = - 2 \sum_i \left(\Delta . \frac{\partial d_c}{\partial x} \right)_i$ et $\frac{\partial U}{\partial y} = - 2 \sum_i \left(\Delta . \frac{\partial d_c}{\partial y} \right)_i$

Soit $$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = -2\left[\sum_i \left(\Delta \frac{\partial^2 d_c}{\partial x^2}\right)_i - \sum_i \left(\frac{\partial d_c}{\partial x}\right)_i^2\right]$$

et $$\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = -2\left[\sum_i \left(\Delta \frac{\partial^2 d_c}{\partial y^2}\right)_i - \sum_i \left(\frac{\partial d_c}{\partial y}\right)_i^2\right]$$

Négligeant les termes $\frac{\partial^2 d_c}{\partial\ 2}$ on porte les valeurs obtenues dans la relation (1) qui devient :

$$\boxed{\delta x = \frac{\sum_i \left(w\,\Delta \frac{\partial d_c}{\partial x}\right)_i}{\sum_i \left[w\left(\frac{\partial d_c}{\partial x}\right)^2\right]_i} \quad \text{et} \quad \delta y = \frac{\sum_i \left(w\,\Delta \frac{\partial d_c}{\partial y}\right)_i}{\sum_i \left[w\left(\frac{\partial d_c}{\partial y}\right)^2\right]_i}}$$

L'introduction dans cette relation du facteur de pondération $w = \frac{tg\,\theta}{1 + tg\,\theta}$ a pour objet de tenir compte des erreurs systématiques d'enregistrement.

Il est donc possible de calculer δx et δy, puis de corriger les valeurs x et y des paramètres. Les nouvelles valeurs obtenues, $x + \delta x$ et $y + \delta y$, sont ensuite reprises dans de nouveaux cycles d'affinement jusqu'à ce qu'on arrive à des valeurs en δx et δy très petites : les dernières valeurs x et y sont alors les paramètres a et c de la maille.

L'ensemble des calculs est traité sur calculatrice électronique CAE 510-8 K : un programme rédigé en langage Fortran IV permet de déterminer les déplacements des paramètres nécessaires au meilleur accord possible (δx, δy très petits).

* Valeur des résultats

En accord avec le but recherché, nous n'avons pas incorporé de substances étalons aux poudres analysées. En effet, nous nous intéressons davantage aux variations de paramètres d'un échantillon à l'autre qu'à leur valeur exacte, tenant compte des caractéristiques de l'appareillage. Nous avons ainsi pu décéler, les mesures étant faites à $\pm$ 0.003 Å près, de très faibles modifications structurales reflétant l'existence des remplacements isomorphiques.

III-222) La spectroscopie infrarouge

a) But des essais

A l'état solide, un spectre infrarouge ne sert pas seulement à identifier la présence d'un minéral donné à l'aide de bandes d'absorption caractéristiques : il rend simultanément compte des modes de vibration des structures atomiques ou moléculaires. Ces modes sont des fonctions complexes des distances interatomiques, des angles et des forces de liaison, des masses relatives des atomes constitutifs. Ainsi, la méthode est très indiquée pour étudier l'arrangement immédiat des atomes dans la maille, et leurs influences mutuelles : elle est complémentaire de la diffraction X qui s'applique à l'arrangement périodique des atomes dans la structure (ZUSSMAN, 1967). En ce qui concerne les solutions solides, la spectroscopie infrarouge est donc particulièrement recommandée et elle s'est révélée très fructueuse dans le cas de l'apatite. En effet, elle renseigne parfaitement sur le site et sur l'intensité de la substitution carbonatée (CO_3 - PO_4, CO_3 - F) ou OH - F, raisons pour lesquelles nous l'avons utilisée.

b) Généralités sur la spectroscopie infrarouge

Nous avons exposé en annexe l'origine et les particularités du rayonnement infrarouge.

c) Techniques expérimentales

* Préparation des échantillons

Pour diminuer l'absorption de rayonnement par la substance utilisée, il est nécessaire de mélanger chaque prise d'essai dans du bromure de potassium, transparent à l'infrarouge, de broyer finement l'ensemble, et de fritter la poudre obtenue en pastilles.

L'expérience montre que des spectres satisfaisants sont obtenus :

- à une teneur de 8 mg de minerai dans 1 g de K Br.
- avec une poudre de granulométrie inférieure à 4 microns.
- pour des pastilles d'épaisseur inférieure à 0,2 mm.

Dans ces conditions, la longueur du parcours des radiations dans la substance absorbante est aussi réduite que possible, et les phénomènes de diffusion restent limités.

* Spectrographes

Nous avons mis au point la manipulation sur un spectrophotomètre Beckman IR 7 au Laboratoire de Physique Industrielle de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy. L'étude a été ensuite reprise de manière systématique sur un spectromètre Leitz 36 au Centre de Pierrelatte du Commissariat à l'Energie Atomique.

Ce sont des appareils à double faisceau dont le système dispersif est constitué par un ensemble prisme - réseau. Le dispositif fournit directement un diagramme de pics indiquant, en ordonnées, la valeur du rapport I/I_r % en fonction du nombre d'onde (ou de longueur d'onde) des radiations, porté en abscisses. Ainsi, I et I_r représentant respectivement les intensité transmises par les faisceaux mesure et référence, la transmission $T = I/I_r$ % est minimum lors de l'absorption d'une fréquence fondamentale.

L'importance du signal reçu par le détecteur est directement proportionnelle à la différence absolue des énergies du faisceau échantillon et du faisceau référence. Or l'énergie émise par la source diminue quand la fréquence d'émission varie au cours du défilement de la gamme spectrale. Pour qu'elle reste constante en tout point de l'enregistrement, il faut agir sur l'ouverture des faisceaux incident et transmis par l'élément dispersif (prisme ou réseau) du monochromateur. On interpose donc sur leur passage des fentes, respectivement d'entrée et de sortie, dont la largeur est programmée suivant la fréquence analysée. L'énergie utilisable dans ces

conditions est indépendante de la loi d'émission de la source, et conserve, pour toutes les radiations, une valeur fixée par l'opérateur.

Un certain nombre d'essais préalables ont permis de définir les paramètres expérimentaux suivants :

- gamme spectrale comprise entre 2,5 μ (4 000 cm^{-1}) et 19 μ (526 cm^{-1})
- programme de fentes : 13 mm à 3,57 μ (2 800 cm^{-1})
- vitesse de déroulement : 1,2 mn/μ
- atmosphère : air soigneusement déshydraté

Dans notre cas on peut se contenter d'une résolution moyenne car, à l'état solide, les bandes d'absorption sont toujours suffisamment larges pour que le pouvoir résolutif de l'appareil ne soit pas mis en défaut. Ceci explique notamment le programme de fente choisi.

d) Interprétation des spectres

Dans l'apatite, les groupements vibrateurs principaux sont les ions PO_4^{3-} et CO_3^{2-}.

* A l'état libre (en solution)

- l'ion phosphate tétraédrique (symétrie T_d) présente 4 modes normaux de vibration (cf. figure 7) :

ν_1 (vibration de valence symétrique)
n ν_2 (vibration de déformation symétrique doublement dégénérée)
ν_3 (vibration de valence triplement dégénérée)
ν_4 (vibration de déformation triplement dégénérée)

Seules les fréquences ν_3 et ν_4 sont actives en infrarouge.

- l'ion carbonate plan (symétrie D_{3h}) a aussi 4 modes normaux de vibration (cf. figure 8) :

ν_1 (vibration de valence symétrique)
ν_2 (vibration de courbure non plane)

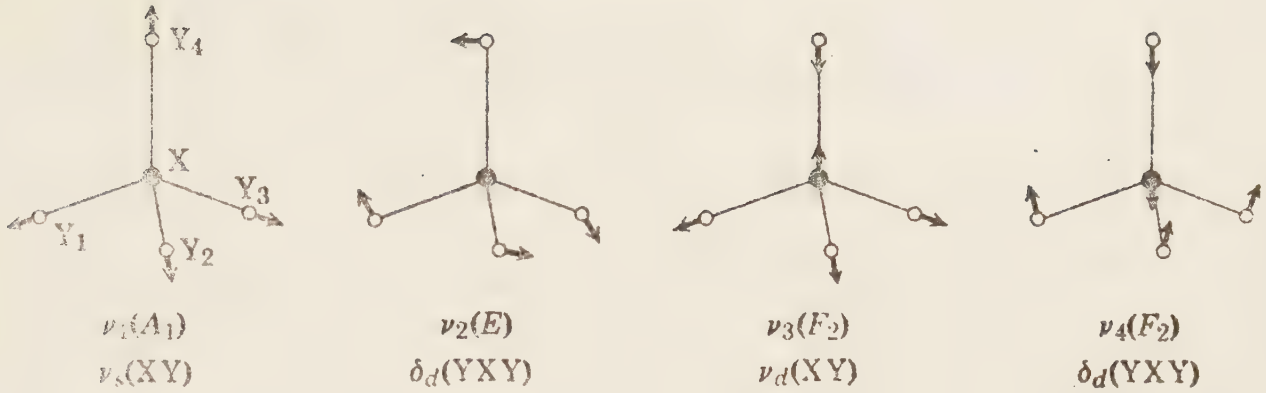


Figure n° 7

Modes normaux de vibration du groupement tétraédrique PO_4^{3-}, d'après NAKAMOTO (1963)

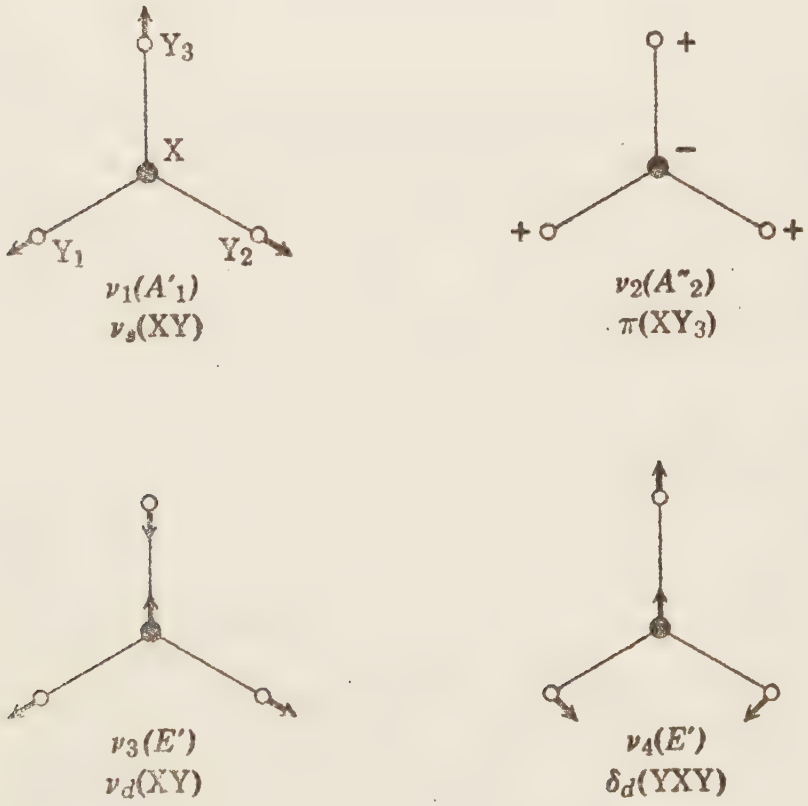


Figure n° 8

Modes normaux de vibration du groupement plan CO_3^{2-} d'après NAKAMOTO (1963)

ν_3 (vibration de valence doublement dégénérée)

ν_4 (vibration de déformation doublement dégénérée)

Les fréquences ν_2, ν_3 et ν_4 sont actives en infrarouge.

D'après NAKAMOTO (1963) et HERZBERG (1968), on observe donc des bandes d'absorption aux nombres d'onde (en cm^{-1}) :

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
PO_4^{3-} (T_d)	-	-	1 080	500
CO_3^{2-} (D_{3h})	-	879	1 415	680

* A l'état lié (dans un cristal)

Les mouvement des groupements dépendent de la symétrie de leur site, c'est-à-dire de la symétrie de l'environnement cristallin. Comme en général la symétrie de site est plus basse que la symétrie moléculaire, il y a un relâchement des règles de sélection : on peut observer des bandes interdites à l'état libre et des bandes résultant de la séparation des vibrations dégénérées (doublets ou triplets). Ainsi dans la fluorapatite :

- l'ion phosphate se trouve en site C_S (ADLER, 1964) : toutes les dégénérescences apparaissent, donnant en tout 9 bandes d'absorption (BADDIEL et BERRY, 1966) :

ν_1 à 10,39 μ (960 cm^{-1})

ν'_2 à 37,03 μ (270 cm^{-1}) et ν''_2 à 31,74 μ (315 cm^{-1})

ν'_3 à 9,61 μ (1 040 cm^{-1}), ν''_3 à 9,30 μ (1 075 cm^{-1}) et ν'''_3 à μ 9,13 (1 095 cm^{-1})

ν'_4 à 17,67 μ (566 cm^{-1}), ν''_4 à 17,42 μ (574 cm^{-1}) et V''_4 à 16,58μ (603 cm^{-1})

- l'ion carbonate substitué au phosphate donne lieu aux absorptions suivantes (KLEIN et al., 1967 - BROPHY et al., 1968) :

ν_2 à 11,63 μ (860 cm^{-1})

ν'_3 à 7,02 μ (1 425 cm^{-1}) et ν''_3 à 6,90 μ (1 450 cm^{-1})

ν_1 et ν_4 restent peu visibles

- l'ion carbonate substitué au fluor absorbe le rayonnement (BONEL et MONTEL, 1966 - KLEIN et al., 1969) aux valeurs :

ν_2 = 11,36 (880 cm^{-1})
ν'_3 = 6,82 (1 465 cm^{-1}) et ν''_3 = 6,48 μ (1 542 cm^{-1})

avec les mêmes restrictions concernant ν_1 et ν_4.

e) Exploitation des résultats

La bonne reproductibilité et la haute résolution des spectres obtenus autorise une étude valable sur l'emplacement et l'intensité des bandes en fonction des échantillons analysés.

III-223) Les analyses chimiques

La plupart de ces analyses ont été effectuées dans des laboratoires spécialisés : nous n'en mentionnerons que le principe éventuellement, la sensibilité, les références, et insisteront plus en détail sur les méthodes particulières que nous avons nous-mêmes développées.

a) Dosage de SiO_2, Al_2O_3 ; Fer total, P_2O_5, TiO_2, CaO ; H_2O^+, H_2O^-, Fe^{2+}, F^-

Ces analyses ont été faites par le laboratoire de chimie du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy (C.R.P.G.) selon la méthode exposée par BLANCHET et MALAPRADE (1967).

Une première attaque permet de doser la silice et l'alumine, une autre conduit aux dosages de fer total, calcium, titane, phosphore. L'eau, le fer ferreux, le fluor, sont estimés sur prises séparées.

* Dosages de SiO_2 et Al_2O_3

Après attaque de 40 mg de minerai par fusion à NaOH, on reprend par HCl en fiole jaugée de 1 l.

Sur une aliquote de 10 ml, on dose SiO_2 par colorimétrie à 650 mμ, en estimant le complexe silicomolybdique bleu obtenu par réduction du complexe jaune.

Sur une aliquote de 10 ml, on dose Al_2O_3 également par colorimétrie à 535 mμ du complexe bleu-violet que l'alumine donne avec l'ériochromecyanine R.

* Dosage de Fe total, P_2O_5, TiO_2, CaO

Après attaque de 2 g de minerai par HF et H_2SO_4, évaporation jusqu'à fumées blanches, on élimine HF par l'acide borique, réévapore jusqu'à fumées blanches, et reprend à froid par l'eau distillée en fiole jaugée de 500 ml.

A partir d'une prise d'essai de 5 ml, le fer total est dosé par colorimétrie à 522 mμ : on réduit en effet Fe^{3+} présent en solution par le chlorhydrate d'hydroxylamine, donnant un ion complexe rouge avec le réactif α α' - dipyridile mesuré au photocolorimétre.

Dans une prise d'essai de 20 ml, on détermine P_2O_5 par colorimétrie à 430 mμ d'une solution de l'acide complexe molybdovanadophosphorique.

Dans une autre prise d'essai de 20 ml, on effectue à 425 mμ la colorimétrie du complexe que TiO_2 forme avec l'eau oxygénée.

Dans une aliquote de 100 ml, on ajoute de la soude jusqu'à l'obtention d'un louche persistant d'hydroxydes que l'on redissout par un minimum d'HCl 1/1. On ajoute de l'acétate de sodium, fait bouillir, filtre :la solution obtenue est mise dans une fiole de 200 ml qu'on ajuste. On prélève alors 50 ml pour le dosage de CaO, par titration photométrique au moyen d'une solution étalonnée d'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) en présence de réactif noir-bleu au chrome.

* Dosage de l'eau

Connaissant la quantité d'eau totale contenue par 0,5 g d'échantillon - mesurée après chauffage d'un tube Penfield sur bec Méker - on détermine l'humidité H_2O^- par différence de poids sur une prise de 1 g séchée à 110° C pendant au moins 2 h.

L'eau de constitution (H_2O^+) est obtenue par différence entre l'eau totale et l'humidité.

* Dosage de Fe^{2+}

500 mg d'échantillon sont mis en solution par attaque H_2SO_4 - HF en présence d'un excès d'oxydant (métavanadate d'ammonium). L'oxydant non consommé est titré par une solution de sel de Mohr.

* Dosage de F^-

Après fusion carbonatée de 0,5 g de minerai, on reprend à l'eau, filtre, précipite les cations restant par le nitrate de zinc ; on dose le fluor du filtrat par colorimétrie indirecte à 425 mμ en mesurant l'affaiblissement de la coloration jaune de l'ion pertitanique.

* Validité de la méthode

Il semble que les déterminations colorimétriques de l'alumine et du titane manquent de sensibilité et de précision aux basses teneurs (en-dessous de 0,5 % pour Al_2O_3, en-dessous de 0,05 % pour TiO_2). A l'opposé, la détermination colorimétrique du fluor donnerait des résultats un peu faibles aux fortes teneurs (au-dessus de 2 %).

Mais, malgré ces réserves expliquant la dispersion de quelques points, la méthode s'applique dans son ensemble de façon satisfaisante.

b) Dosage du soufre

Les échantillons ont été analysés au laboratoire de chimie de la station de traitement des minerais, selon la méthode indiquée par CHARLOT (1966).

Après attaque de 5 g de minerai par l'eau régale à chaud, on ajoute à la solution un excès de $BaCl_2$. On détermine gravimétriquement le soufre contenu dans le précipité de $BaSO_4$, lavé et grillé.

c) Dosages de Na^+, K^+, Mg^{2+}, V et Mo

La détermination de ces éléments a été faite à la Section Teneurs du Commissariat à l'Energie Atomique (Direction des Productions, Fontenays-aux-Roses).

* Dosage de Na^+ et K^+

Après mise en solution par attaque acide, on sépare les ions gênants par addition de carbonate de sodium, et dose ensuite les alcalins par spectrophotométrie de flamme.

* Dosage de Mg^{2+}

Après attaque acide, on sépare le fer, bloque le calcium par l'acide éthylène - glycol - bis (2 - amino éthyle) - N N N N' tétraacétique (DGTA) et détermine alors le magnésium par titrage photométrique en présence de pourpre de phtaléine.

* Dosage du vanadium

Après fusion alcaline oxydante par un mélange nitrate - carbonate, le vanadium libéré en solution est dosé par colorimétrie avec le tanin.

* Dosage du molybdène

Mis en solution par attaque acide, cet élément est dosé par colorimétrie avec le sulfocyanure de potassium après extraction à l'acétate de butyle.

d) Dosage de Sr^{2+} et Ba^{2+}

Leur évaluation a été faite de façon semi-quantitative par fluorescence X au Service de Minéralogie du Commis ariat à l'Energie Atomique (Direction des Productions, Fontenay-aux-Roses).

e) Dosage de CO_2

* But recherché

Comme plusieurs études l'ont montré (DUCHATELLE, 1967 - WINAND, 1967...), l'analyse des minerais phosphatés sédimentaires fait toujours apparaître la présence d'ions CO_3^{2-}. Ces ions, soit composent la gangue, soit remplacent isomorphiquement les ions PO_4^{3-} ou F^- dans le réseau de l'apatite (KLEIN et al., 1969 - BONEL et MONTEL, 1966). Leur dosage est donc nécessaire pour recouper les observations des autres méthodes d'analyse.

* Méthode utilisée

Le gaz carbonique libéré de l'échantillon par attaque acide est entraîné par un courant d'azote vers une solution non aqueuse contenant une amine qui le retient (JONES et al., 1965).

Ainsi, on ne dose que le carbone minéral, dans une solution non aqueuse, c'est-à-dire non polluée par du gaz carbonique dissous.

* Principe du dosage

Le gaz carbonique barbote dans une solution d'éthanolamine qui le fixe selon la réaction :

$$CO_2 + \underset{\text{éthanolamine}}{NH_2\,(CH_2)_2\,OH} \longrightarrow \underset{\text{N - carboxyéthanolamine}}{COOH\,NH\,(CH_2)_2\,OH}$$

L'acidité ainsi engendrée est neutralisée par une solution titrée d'hydroxyde de tétra - n - butylammonium en milieu alcoolique, en présence de thymilphtaléine comme indicateur de fin de titrage :

$$COOH\ NH\ (CH_2)_2\ OH + (C_4\ H_9)_4\ N\ OH$$

hydroxyde de tétra - n - butylammonium

$$\longrightarrow\ (C_4\ H_9)_4\ NO\ COH + NH_2\ (CH_2)_2\ OH$$

carbonate de tétra - n - butylammonium — éthanolamine régénérée

L'éthanolamine est donc régénérée au fur et à mesure du dosage, ce qui a l'avantage de la conserver pour le dosage suivant.

* Mise en solution

On attaque à froid 500 mg ou 1 g de minerai par l'acide chlorhydrique concentré 6 N, en agitant régulièrement la solution. Le gaz carbonique qui se dégage est entraîné par un courant d'azote vers une cartouche d'anhydrone qui en fixe l'eau, puis vers une cartouche de bioxyde de manganèse qui en retient éventuellement le dioxyde de soufre. Il vient alors barboter dans la solution d'éthanolamine.

* Méthode de mesure

On utilise le doseur bas-carbone type Babcok et Wilcox.

- Préparation des solutions

La solution titrante est une solution 0,1 N d'hydroxyde de tétra - n - butylammonium en milieu isopropanolique - méthalonique (réf. MERCK 9 162).

Lá solution d'absorption est préparée par un mélange de 150 parties de diméthylformamide, 5 parties de monoéthanolamine, 4 parties d'indicateur coloré.

L'indicateur coloré contient 100 mg de thylmolphtaléine pure pour 100 cc de méthanol.

- Mesure

On arrête le dosage lorsque la solution d'absorption est revenue à sa coloration bleue d'origine en l'absence de CO_2.

Sur une burette de 20 cc, graduée au 1/20è, on lit le volume de solution titrante nécessaire pour neutraliser l'acidité créée par le gaz carbonique. Si la prise d'essai est de 500 mg, 1 cc correspond à 0,88 % CO_2. Si la prise d'essai est de 1 000 mg, 1 cc correspond à 0,44 % CO_2.

* Validité des résultats

Une graduation correspond :

. pour 500 mg d'échantillon, à 0,044 % CO_2

. pour 1 000 mg d'échantillon, à 0,022 % CO_2

Comme on titre à une goutte près, la précision et la sensibilité sont très bonnes dans ces conditions. Enfin, la reproductibilité des résultats est excellente.

f) Détermination de l'état d'oxydation de l'uranium

* But recherché

L'uranium se présente dans les phosphorités sous plusieurs formes :

- il peut constituer un minéral particulier, essentiellement d'oxydation (autunite, métaautunite).

- il peut être lié aux cristaux d'apatite :

. à l'état IV : il remplacerait isomorphiquement le calcium dans le réseau (ALTSCHULER et YOUNG, 1958).

. à l'état VI : il proviendrait de l'oxydation de U^{4+} du réseau, à la suite de processus d'altération ou d'autooxydation secondaire (ALTSCHULER et YOUNG, 1958).

il s'adsorberait sous forme d'uranyle à la surface des cristallites lors de leur croissance (HENDRICKS et HILL, 1950)

il réagirait avec la surface des cristallites pour donner des composés chimisorbés - pyrophosphates ou orthophosphates (NEUMAN et al., 1949 - MOORE, 1954).

La détermination de l'état d'oxydation de l'uranium est donc un problème important.

* Méthode employée

Etudiant la question en 1958, ALTSCHULER et CLARKE, après attaque acide des phosphorites, précipitent l'uranium IV par le cupferron, l'extraient à l'acétate d'éthyle et le dosent par fluorimétrie. La mise en oeuvre d'une telle méthode étant délicate, nous avons préféré procéder par polarographie, d'autant que les teneurs à analyser rentrent dans l'intervalle de sensibilité et de précision.

Cette technique s'applique en effet correctement à l'étude de la stoechiométrie du dioxyde d'uranium (VIGUIE et UNY, 1966). Avec quelques modifications, nous avons pu l'adapter à notre problème, compte tenu des conclusions d'ALTSCHULER et CLARKE (1958).

* Généralités sur la polarographie

Le procédé est basé sur l'électrolyse d'une fraction infime de solution au moyen d'une cellule comportant une électrode à gouttes de mercure et une électrode conductrice impolarisable.

Il en résulte (STROBEL, 1962) :

- un courant d'électrolyse limite directement proportionnel à la concentration de l'espèce électrolysable.

- un potentiel de demi-onde qui est le potentiel auquel le courant atteint la moitié de sa valeur limite, et qui est caractéristique de chaque espèce.

La polarographie consiste ainsi à appliquer un potentiel E connu et régulièrement croissant aux bornes de la cellule et à mesurer le courant d'électrolyse résultant i. La courbe enregistrée i = f (E) montre un palier de diffusion (cf. figure 9) qui caractérise la réduction de l'expède active. Son amplitude est proportionnelle à la concentration C du corps réduit à l'électrode à gouttes (CHARLOT et TREMILLON, 1959) et s'exprime par la relation :

$$i = k \cdot C \qquad (1)$$

La constante k dépend naturellement des conditions expérimentales ; un étalonnage au moyen d'une solution de concentration connue C_o est toujours nécessaire ; si i_o est la hauteur de vague correspondante :

$$i_o = k_o \cdot C_o \qquad (2)$$

Donc, en effectuant le rapport membre à membre des égalités (1) et (2) on obtient $\frac{i}{i_o} = \frac{C}{C_o}$ ou $C = C_o \cdot \frac{i}{i_o}$, ce qui élimine la constante k.

La possibilité d'effectuer une analyse polarographique donnée dépend souvent de la séparation adéquate des ondes d'électrolyse qui apparaissent s'il existe plusieurs substances réductibles ; le fait de pouvoir distinguer les ondes intéressantes par un choix judicieux de l'électrolyte support est très important. En effet, par réaction chimique, l'électrolyte support peut modifier l'activité des espèces analysées et déplacer leurs potentiels de demi-onde.

Enfin, un maximum - parasite de l'onde polarographique se manifeste au début du palier final de diffusion : ce phénomène provient de ce que le champ électrique n'est pas uniforme au voisinage de la goutte de mercure, où se produit la diffusion. On le supprime en ajoutant à la solution une quantité minime d'agent tensio-actif non réductible qui est adsorbé sur le mercure.

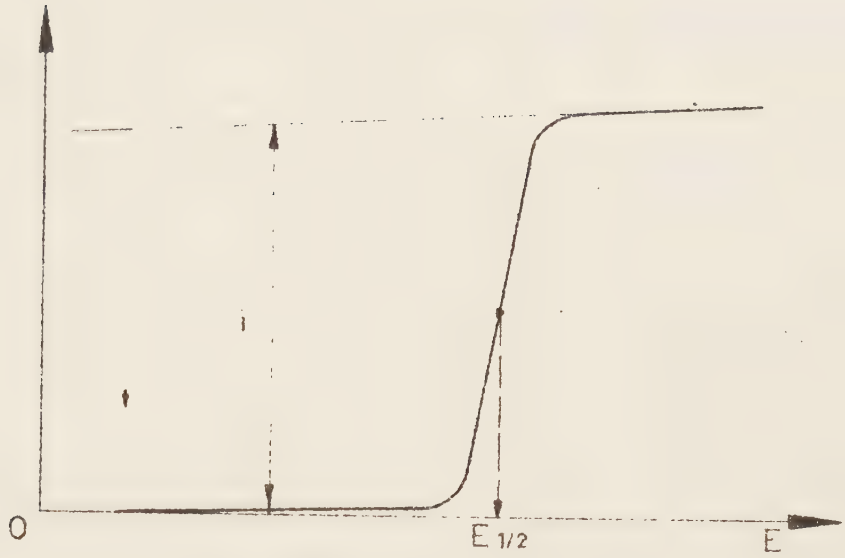


Figure n° 9

Schéma d'un enregistrement polarographique

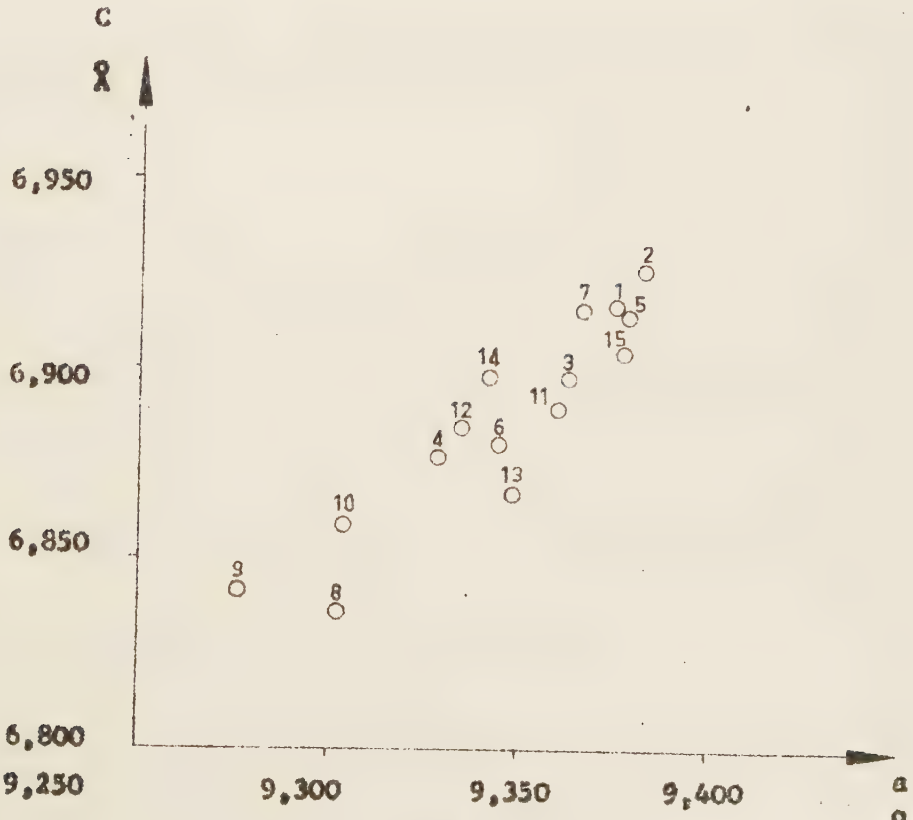


Figure n° 10

Relation entre les paramètres de maille a et c

* Principe des dosages de l'uranium

On sait que l'ion uranyle UO_2^{2+} est réduit sur l'électrode à mercure suivant la réaction :

$$UO_2^{2+} + 4\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow U^{4+} + 2\,H_2O$$

Dans un électrolyte support d'acide orthophosphorique, les solutions d'U^{4+} sont stables à l'oxydation atmosphérique (SCHREYER, 1955). Or, une solution 1,5 M d'acide orthophosphorique dissout facilement à froid (3° C) l'apatite, mais attaque lentement les oxydes de fer éventuellement présents dans la gangue. Dans ces conditions, elle contient peu d'ions Fe^{2+} ou Fe^{3+}, mais l'ion U^{4+} reste soluble (SCHREYER, 1955). BAES (1953) a montré qu'alors la réduction de l'ion U^{6+} par l'ion Fe^{2+} est minime ; de plus ALTSCHULER et CLARKE (1958) ont trouvé qu'à des concentrations dix fois plus fortes, l'ion Fe^{3+} oxyde peu l'ion U^{4+}, même après une durée d'attaque de 4 heures ; enfin, ils ont considéré comme négligeable l'intéraction U^{4+} - U^{6+}.

Ces considérations permettent la détermination polarographique de l'ion UO_2^{2+}, réduit sur l'électrode à mercure, comme la réaction précèdente l'indique .

On peut donc :

- doser d'après cette réaction l'ion U^{6+} en présence de l'ion U^{4+}.

- doser l'uranium VI total en oxydant la solution par le bichromate selon la réaction :

$$3\,U^{4+} + Cr_2O_7^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow 3\,UO_2^{2+} + 2\,Cr^{3+} + H_2O$$

- doser par différence l'ion U^{4+}.

* Mise en solution

- Dosage de l'ion U^{6+} en présence de l'ion U^{4+}

On attaque dans la glace fondante une prise de 100 mg par 50 cc d'une solution d'acide orthophosphorique 1,5 M. Après une heure on sépare la solution obtenue par ultracentrifugation à 0° C, on prélève 25 cc dans une fiole jaugée où l'on ajoute deux gouttes de rouge de méthyle servant de dépresseur de maximum. La fiole est laissée dans la glace fondante jusqu'à la mesure polarographique.

- Dosage de l'ion U^{6+} total

On attaque à température ambiante une prise d'essai identique par 50 cc d'une solution d'acide orthophosphorique 1,5 M contenant 7,5 µg par cc de bichromate de potassium. Cette quantité est largement suffisante pour oxyder l'uranium IV présent dans le minerai. On laisse réagir 20 mn, filtre, prélève 25 cc dans une fiole jaugée où l'on ajoute deux gouttes de rouge de méthyle pour avoir la solution polarographique.

* Méthode de mesure

On utilise un polarographe à enregistreur Leeds et Northrup.

- Etalonnage

On prend deux fioles jaugées f_1 et f_2 de 500 cc. On met dans chacune :

. 77,6 mg de CaF_2
. 922,3 mg de $Ca_3(PO_4)_2$
. 50 cc d'H_3PO_4 15 M

On ajoute à f_1 :

. 3,75 cc d'une solution de bichromate à 1 000 µg par cc
. 5,00 cc d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle à 600 µg par cc d'U^{VI}

On ajoute à f_2 :

. 2,50 cc d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle à 600 µg par cc d'U^{VI}

Cette solution uranifère a été préparée dans une fiole jaugée de 500 cc où l'on a dilué dans l'eau distillée 633 mg de nitrate d'uranyle, c'est-à-dire 300 mg d'U^{VI}.

Chaque fiole contient donc une solution orthophosphorique 1,5 M et correspond, pour 50 cc, à 100 mg de fluorapatite en présence de :

. 7,5 µg/cc de bichromate et 6 µ g/cc d'U^{VI} (f_1)

. 3 µ g/cc d'U^{VI} (f_2)

De f_1, on prélèvera des aliquotes de 25 cc pour servir d'étalon au dosage de l'U^{6+} total (en ajoutant chaque fois deux gouttes de rouge de méthyle comme dépresseur de maximum).

De f_2, on prélèvera des aliquotes de 25 cc pour servir d'étalon au dosage de U^{6+} en présence de U^{4+} (avec également chaque fois deux gouttes de rouge de méthyle).

* Mesure

- Dosage de l'ion U^{6+} en présence de l'ion U^{4+}

La cellule baignant dans la glace fondante, on fait barboter un courant d'azote dans la solution pour entraîner l'oxygène dissous qui donnerait des vagues parasites sur l'enregistrement. Après 10 mn environ, on effectue les mesures, tant d'étalonnage que d'analyses sous azote éliminant tout risque d'oxydation atmosphérique.

- Dosage de l'ion U^{6+} total

On opère à température ambiante, sous atmosphère d'azote, après que le courant d'azote ait barboté dans la solution pendant 10 mn environ.

* Validité des résultats

Dans le milieu électrolytique choisi, la tension de demi-vague de la réduction de UO_2^{2+} en U^{4+} est comprise entre - 0,05 et - 0,08 volt par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé.

Nous avons remarqué que l'augmentation de concentration en acide phosphorique ou bichromate gênerait la mesure. Elle entraîne en effet, au début de l'onde polarographique associée à l'uranium, la présence de petites vagues parasites : il semblerait alors que le dégazage devienne insuffisant pour éliminer entièrement l'oxygène dissous qui perturberait ainsi le tracé des courbes.

Les vagues sont enregistrées sur papier quadrillé dont la vitesse de déroulement (1 500 mm/h) est proportionnelle à la vitesse de polarisation (2 volts/10 mn).

La sensibilité est ainsi :

- verticalement, de $8 \cdot 10^{-3}$ V/mm
- horizontalement :

. de $2,8 \cdot 10^{-9}$ A/mm pour un intervalle de concentration compris entre 3 µg/cc et 11 µg/cc d'U^{6+}

. de $2,0 \cdot 10^{-9}$ A/mm pour un intervalle de concentration compris entre 1,8 µg/cc et 5 µg/cc d'U^{6+}.

Dans ces conditions, la précision moyenne des mesures est de l'ordre de 3 %, ce qui donne sur la mesure par différence de U^{4+} une incertitude relative de 5 - 6 % environ ; la reproductibilité des résultats aux diverses concentrations est toujours restée satisfaisante.

g) Répartition de l'uranium VI

* But recherché

On sait que l'uranium hexavalent, sous forme uranyle, peut être lié aux cristaux d'apatite, ou appartenir à des minéraux d'oxydation (autunite, méta-autunite).

Nous avons donc essayé d'évaluer les proportions d'uranium VI lié et libre, connaissant par la méthode précédente la quantité d'uranium VI total contenue par chaque échantillon.

* Méthode utilisée

Par attaque carbonatée il est possible de dissoudre sélectivement les minéraux d'oxydation, l'apatite restant stable. Le dosage de l'uranium dans les solutions donne alors la quantité d'uranium VI libre.

* Mise en solution

La solution d'attaque est préparée en fiole jaugée de 2 l où l'on ajoute 2 g de Na_2CO_3 et 2 g de $NAHCO_3$.

On en prélève des aliquotes de 50 cc, où l'on ajoute à chacune 1 g de prise d'essai. On utilise ainsi 100 mg de réactif par g de minerai, ce qui est suffisant pour dissoudre les minéraux uranifères oxydés. Au bout de 24 h d'attaque, avec agitation continue, on sépare les solutions obtenues par centrifugation.

* Dosage de l'uranium

L'uranium en solution est dosé par fluorimétrie précédée d'une concentration sur papier et d'une séparation chromatographique : cette technique a été mise en oeuvre à la Section de Géochimie du Commissariat à l'Energie Atomique (Direction des Productions, Fontenay-aux-Roses).

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

ET DISCUSSION

IV-1) Observations préliminaires

Dans ce paragraphe nous exposons les premiers renseignements que nous avons tirés des méthodes d'approche.

IV-11) Composition minéralogique des échantillons

Le minerai est composé de fluorapatite, associée à du quartz et de l'illite essentiellement. Le classement des échantillons 1 à 15 par teneur décroissante en chaque phase est le suivant :

* fluorapatite

  - au moins 50 % du mélange :

    7,14 - 1,2 - 3,5 - 12 - 4 - 6, 8, 10, 15.

  - moins de 50 % du mélange :

    9 - 13 - 11.

* quartz

  - au moins 50 % du mélange :

    11 - 13 - 9.

  - moins de 50 % du mélange :

    6, 8, 10, 15 - 4 - 3, 5, 12 - 2 - 1 - 7, 14.

* illite

    8, 11, 13 - 9, 10, 15 - 5, 6.

Les autres minéraux possibles - carbonates (aragonite, calcite, dolomite, ankérite, sidérite), phosphates (crandallite, vivianite, autunite) ou oxydes divers (gibbsite, limonite, goethite) - ne peuvent alors que se présenter en proportion inférieure à quelques pour cent. Dans ces conditions, leur identification n'est pas permise avec certitude, les raies, déjà faibles, se confondant plus ou moins avec celles données par l'ensemble des phases majeures.

IV-12) Relations entre éléments

IV-121) Etude à la microsonde électronique

L'échantillon provient d'une zone à faciès phosphaté compact profond (27,6 à 28 m) et n'a pas été l'objet, comme les 15 autres, d'une analyse systématique de notre part. La zone choisie de 100 x 100 μ est néanmoins particulièrement intéressante. Elle est constituée par :

* 90 % au moins de cristaux jointifs d'apatite (de 10 à 30 μ).
* quelques grains de quartz (Q) dont l'un atteint 20 μ de diamètre.
* une petite plage de pyrite de 5 μ environ (Py).
* deux plages d'un matériau à pouvoir réflecteur supérieur à l'apatite, de forme très capricieuse : il s'agit de sidérite (Sid).
* des traînées d'oxydes de fer.

Son exploration à la microsonde conduit aux observations suivantes (cf. planches II et III) :

* l'image électronique ne met pas en évidence les joints entre les grains d'apatite ; les zones phosphatées apparaissent en effet homogènes.
* les images X du phosphore et du calcium se superposent : il n'y a donc pas de phase calcique ou phosphatée autre que l'apatite.
* les plages sans phosphore ni calcium sont constituées, soit de silice (quartz), soit de fer ; ce dernier élément appartient, soit à de la pyrite (cf. image X du soufre), soit à de la sidérite ou à des oxydes de fer.
* l'image X de l'uranium est peu contrastée car la teneur est faible ; elle se superpose aux images données par le calcium et le phosphore, sans qu'apparaisse de zone de concentration préférentielle. Mais s'il n'existe pas de concentration en périphérie des grains d'apatite, il n'est pas exclu que la teneur en uranium varie d'un grain à l'autre.
* les teneurs en strontium sont trop faibles pour donner une image X.

Enfin, dans d'autres zones de la section, quelques rares impacts fortement uranifères ont été rencontrés. Ils correspondent à des plages contenant aussi du phosphore, donc vraisemblablement à des microcristaux d'autunite.

IV-122) Etude par autoradiographie

Les lames minces utilisées ont été taillées dans les échantillons 7 et 14 très phosphatés. Microscopiquement, elles montrent un assemblage serré de petits cristaux d'apatite , avec quelques cristaux de quartz aussi petits (15 μ environ), le tout étant recouvert de larges traînées d'oxydes de fer, atténuant les pouvoirs réflecteurs et estompant les limites des cristaux.

Les plaques nucléaires révélent deux modes d'activité α (cf. planche IV) :

* une activité générale diffuse assez élevée, constante dans toute la lame, plus faible à certains endroits par suite de la présence des oxydes de fer (échantillon 14).

* une activité locale ponctuelle, rare, due à la présence de minéraux uranifères - microcristaux d'autunite (échantillon 7).

Ce mode de répartition de l'uranium confirme ainsi les résultats précèdents.

IV-13) Conclusion

Les proportions relatives des phases majeures illustrent bien l'appartenance des échantillons aux diverses zones du gisement. On constate en effet que, si la teneur en apatite reste toujours élevée, elle s'abaisse notablement dans les zones superficielles, plus riches en quartz et en argiles ; par contre, dans les zones profondes, l'apatite devient prépondérante et on peut rencontrer de la sidérite ou de la pyrite.

Quant à la répartition de l'uranium, elle est fonction de la présence de cristaux d'apatite, à l'intérieur desquels elle est homogène. Etant donné l'absence de toute concentration périphérique, il semble donc que l'uranium soit directement associé à la structure apatitique dans son ensemble. Localement, l'uranium entre aussi dans la composition de minéraux isolés (autunite, métaautunite).

Ainsi, nous disposons d'une première hypothèse valable sur la liaison uranium-apatite, qui demande maintenant à être confirmée.

IV-2) Variation des paramètres de réseau

Les raies de diffraction que nous avons sélectionnées sont choisies parmi les réflexions (hkl) :

(120), (121), (112), (300), (202), (301), (310), (113), (222), (132), (123), (231), (140), (402), (004), (322), (502).

Rappelons que les distances interréticulaires d° (hkl) correspondantes satisfont la loi de Bragg :

$$2\, d^{\circ}_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement monochromatique utilisé (Cu K_{α}) et θ est l'angle de réflexion, tel que 2 1 = 8 R θ (cf. § III - 221 b).

Elles dépendent des paramètres de réseau a et c par la relation :

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = 4 \quad \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

qui n'est pas affectée par une permutation (h, k).

L'affinement par moindres carrés des valeurs d^{c}_{hkl} calculée donne les résultats suivants :

* ECHANTILLON 1

h	k	l	d^o_{hkl}	d^c_{hkl}
1	2	0	3.0680	3.0688
1	2	1	2.8020	2.8050
3	0	0	2.7100	2.7064
2	0	2	2.6340	2.6324
3	0	1	2.5200	2.5203
2	0	2	2.6340	2.6324
3	0	1	2.5200	2.5203
3	1	0	2.2470	2.2519
2	2	2	1.9400	1.9401
1	3	2	1.8880	1.8870
1	2	3	1.8420	1.8432
2	3	1	1.7980	1.7986
1	4	0	1.7710	1.7718
4	0	2	1.7510	1.7505
0	0	4	1.7290	1.7290
3	2	2	1.6400	1.6399

PARAMETRES DE LA MAILLE DIRECTE ET VOLUME

a = 9,375 Å

c = 6,916 Å

V = 526,4 $Å^3$

* ECHANTILLON 2

h	k	l	d^o_{hkl}	d^c_{hkl}
1	2	0	3.0750	3.0746
1	2	1	2.8070	2.8101
3	0	0	2.7140	2.7115
2	0	2	2.6380	2.6367
3	0	1	2.5230	2.5249
3	1	0	2.2540	2.2561
2	2	2	1.9440	1.9435
1	3	2	1.8900	1.8903
1	2	3	1.8450	1.8461
2	3	1	1.8020	1.8019
1	4	0	1.7760	1.7751
4	0	2	1.7540	1.7536
0	0	4	1.7320	1.7315
3	2	2	1.6430	1.6428

PARAMETRES DE LA MAILLE DIRECTE ET VOLUME

a = 9,393 Å

c = 6,926 Å

V = 529,2 $Å^3$

* ECHANTILLON 3

h	k	l	d^o_{hkl}	d^c_{hkl}
1	2	0	3.0650	3.0646
1	2	1	2.7980	2.8006
3	0	0	2.7040	2.7028
2	0	2	2.6310	2.6266
3	0	1	2.5180	2.5164
3	1	0	2.2470	2.2488
2	2	2	1.9360	1.9366
1	3	2	1.8820	1.8836
1	2	3	1.8390	1.8389
2	3	1	1.7960	1.7960
1	4	0	1.7680	1.7694
4	0	2	1.7470	1.7475
0	0	4	1.7230	1.7240
3	2	2	1.6340	1.6371

PARAMETRES DE LA MAILLE DIRECTE ET VOLUME

a = 9,363 Å

c = 6,896 Å

V = 523,5 $Å^3$

* ECHANTILLON 4

h	k	l	d^o_{hkl}	d^c_{hkl}
1	2	0	3.0520	3.0536
1	2	1	2.7940	2.7908
3	0	0	2.6920	2.6930
2	0	2	2.6230	2.6181
3	0	1	2.5080	2.5076
3	1	0	2.2440	2.2407
2	2	2	1.9290	1.9300
1	3	2	1.8760	1.8772
1	2	3	1.8310	1.8330
2	3	1	1.7880	1.7896
1	4	0	1.7610	1.7630
4	0	2	1.7410	1.7415
0	0	4	1.7180	1.7189
3	2	2	1.6290	1.6315

PARAMETRES DE LA MAILLE DIRECTE ET VOLUME

a = 9,329 Å

c = 6,876 Å

V = 518,2 $Å^3$

* ECHANTILLON 5

h	k	l	d^o_{hkl}	d^c_{hkl}
1	2	0	3.0680	3.0701
1	2	1	2.8070	2.8058
3	0	0	2.7060	2.7075
2	0	2	2.6340	2.6323
3	0	1	2.5230	2.5211
3	1	0	2.2520	2.2528
2	2	2	1.9420	1.9404
1	3	2	1.8860	1.8873
1	2	3	1.8420	1.8430
2	3	1	1.7990	1.7992
1	4	0	1.7720	1.7725
4	0	2	1.7520	1.7509
0	0	4	1.7270	1.7283
3	2	2	1.6400	1.6403

PARAMETRES DE LA MAILLE DIRECTE ET COLUME

a = 9,379 Å

c = 6,913 Å

V = 526,7 $Å^3$

* ECHANTILLON 6

h	k	l	d^o_{hkl}	d^c_{hkl}
1	2	0	3.0600	3.0587
1	2	1	2.7980	2.7950
3	0	0	2.7000	2.6976
2	0	2	2.6230	2.6209
3	0	1	2.5090	2.5114
3	1	0	2.2440	2.2445
2	2	2	1.9340	1.9326
1	3	2	1.8770	1.8798
1	2	3	1.8360	1.8349
2	3	1	1.7910	1.7925
1	4	0	1.7650	1.7660
4	0	2	1.7430	1.7439
0	0	4	1.7190	1.7201
3	2	2	1.6320	1.6338

PARAMETRES DE LA MAILLE DIRECTE ET VOLUME

a = 9,345 Å

c = 6,880 Å

V = 520,3 $Å^3$

* ECHANTILLON 7

h	k	l	d^o_{hkl}	d^c_{hkl}
2	1	1	2.8020	2.8027
3	0	0	2.7040	2.7037
2	0	2	2.6340	2.6313
3	1	0	2.2520	2.2496
2	2	2	1.9400	1.9388
1	3	2	1.8830	1.8857
2	3	1	1.7960	1.7969
4	1	0	1.7700	1.7700
4	0	2	1.7480	1.7492
0	0	4	1.7290	1.7290
3	2	2	1.6350	1.6386
5	0	2	1.4690	1.4686

PARAMETRES DE LA MAILLE DIRECTE ET VOLUME

a = 9,366 Å

c = 6,916 Å

V = 525,4 $Å^3$

* ECHANTILLON 8

h	k	l	d^o_{hkl}	d^c_{hkl}
1	2	0	3.0450	3.0451
1	2	1	2.7820	2.7816
3	0	0	2.6840	2.6856
2	0	2	2.6080	2.6061
3	0	1	2.5030	2.4996
3	1	0	2.2360	2.2345
2	2	2	1.9220	1.9228
1	3	2	1.8680	1.8703
1	2	3	1.8240	1.8243
2	3	1	1.7840	1.7842
1	4	0	1.7540	1.7581
4	0	2	1.7340	1.7353
0	0	4	1.7080	1.7089

PARAMETRES DE LA MAILLE DIRECTE ET VOLUME

a = 9,303 Å

c = 6,836 Å

V = 512,3 $Å^3$

* ECHANTILLON 9

h	k	l	d^o_{hkl}	d^c_{hkl}
1	2	0	3.0350	3.0365
1	2	1	2.7770	2.7754
1	1	2	2.7570	2.7531
3	0	0	2.6800	2.6780
2	0	2	2.6080	2.6044
3	0	1	2.4920	2.4937
3	1	0	2.2310	2.2282
2	2	2	1.9180	1.9196
1	3	2	1.8660	1.8671
1	2	3	1.8220	1.8235
2	3	1	1.7790	1.7797
1	4	0	1.7520	1.7531
4	0	2	1.7290	1.7320
0	0	4	1.7080	1.7104

PARAMETRES DE LA MAILLE DIRECTE ET VOLUME

a = 9,277 Å

c = 6,842 Å

V = 509,9 $Å^3$

* ECHANTILLON 10

h	k	l	d^o_{hkl}	d^c_{hkl}
1	2	1	2.7860	2.7835
1	1	2	2.7650	2.7604
3	0	0	2.6880	2.6860
2	0	2	2.6080	2.6114
3	0	1	2.4990	2.5010
3	1	0	2.2390	2.2349
2	2	2	1.9260	1.9251
1	3	2	1.8720	1.8724
1	2	3	1.8280	1.8284
2	3	1	1.7840	1.7849
1	4	0	1.7570	1.7584
4	0	2	1.7350	1.7370
0	0	4	1.7140	1.7146

PARAMETRES DE LA MAILLE DIRECTE ET VOLUME

a = 9,305 Å

c = 6,859 Å

V = 514,2 $Å^3$

* ECHANTILLON 11

h	k	l	d^o_{hkl}	d^c_{hkl}
1	2	0	3.0650	3.0639
1	2	1	2.8020	2.7995
1	1	2	2.7770	2.7742
3	0	0	2.7040	2.7021
2	0	2	2.6270	2.6247
3	0	1	2.5130	2.5155
3	1	0	2.2500	2.2483
2	2	2	1.9340	1.9356
1	3	2	1.8810	1.8827
1	2	3	1.8360	1.8375
2	3	1	1.7930	1.7954
1	4	0	1.7710	1.7689
4	0	2	1.7430	1.7467
0	0	4	1.7220	1.7223

PARAMETRES DE LA MAILLE DIRECTE ET VOLUME

a = 9,360 Å

c = 6,889 Å

V = 522,7 Å^3

* ECHANTILLON 12

h	k	l	d^o_{hkl}	d^c_{hkl}
3	0	0	2.6960	2.6948
2	0	2	2.6190	2.6209
3	1	0	2.2470	2.2422
2	2	2	1.9320	1.9317
1	3	2	1.8790	1.8788
2	1	3	1.8370	1.8351
3	2	1	1.7890	1.79[illegible]
4	1	0	1.7630	1.7642
4	0	2	1.7420	1.7429
0	0	4	1.7220	1.7213
3	2	2	1.6320	1.6328
5	0	2	1.4620	1.4635

PARAMETRES DE LA MAILLE DIRECTE ET VOLUME

a = 9,335 Å

c = 6,885 Å

V = 519,6 Å^3

* ECHANTILLON 13

h	k	l	d^o_{hkl}	d^c_{hkl}
2	1	0	3.0600	3.0601
1	1	2	2.7690	2.7672
2	0	2	2.6160	2.6185
3	0	1	2.5100	2.5118
3	1	0	2.2470	2.2455
1	3	2	1.8810	1.8793
3	2	1	1.7940	1.7930
4	1	0	1.7680	1.7668
4	0	2	1.7430	1.7437
3	2	2	1.6340	1.6337
5	0	2	1.4650	1.4646

PARAMETRES DE LA MAILLE DIRECTE ET VOLUME

a = 9,349 Å

c = 6,867 Å

V = 519,8 $Å^3$

* ECHANTILLON 14

h	k	l	d^o_{hkl}	d^c_{hkl}
3	0	0	2.6960	2.6958
2	0	2	2.6270	2.6244
3	1	0	2.2420	2.2439
2	2	2	1.9360	1.9338
1	3	2	1.8790	1.8808
2	3	1	1.7930	1.7923
4	1	0	1.7670	1.7655
4	0	2	1.7450	1.7447
0	0	4	1.7230	1.7244
3	2	2	1.6320	1.6344
5	0	2	1.4650	1.4649

PARAMETRES DE LA MAILLE DIRECTE ET VOLUME

a = 9,342 Å

c = 6,898 Å

V = 521,3 $Å^3$

* ECHANTILLON 15

h	k	l	d^o_{hkl}	d^c_{hkl}
2	1	0	3.0700	3.0682
2	1	1	2.8020	3.8037
3	0	0	2.7080	2.7059
2	0	2	2.6310	2.6293
3	0	1	2.5160	2.5193
3	1	0	2.2520	2.2515
1	1	3	2.0650	2.0654
2	2	2	1.9380	1.9387
1	3	2	1.8850	1.8857
2	3	1	1.7960	1.7981
4	1	0	1.7710	1.7715
4	0	2	1.7510	1.7494
0	0	4	1.7260	1.7257
3	2	2	1.6390	1.6390
5	0	2	1.4690	1.4691

PARAMETRES DE LA MAILLE DIRECTE ET VOLUME

a = 9,374 Å

c = 6,903 Å

V = 525,3 Å ^{3}

La figure 10 représente les variations du paramètre a en fonction du paramètre c. Le paramètre a varie de 9,277 Å (échantillon 9) à 9,393 Å (échantillon 2) pour l'ensemble des échantillons ; il varie de 9,329 Å (échantillon 4) à 9,393 Å (échantillon 2) pour la majorité d'entre eux.

Le paramètre c varie dans le même sens de 6,842 Å (échantillon 9) à 6,926 Å (échantillon 2) pour la totalité des échantillons ; de même pour la majorité d'entre eux, il reste compris entre 6,876 Å (échantillon 4) et 6,926 Å (échantillon 2).

Par rapport à une fluorapatite pure, de paramètres a = 9,364 Å et c = 6,879 Å (YOUNG, 1967), on constate que les échantillons analysés ont :

- un paramètre a inférieur ou voisin
- un paramètre c voisin ou supérieur

Ceci semble donc indiquer une substitution CO_3^{2-} - PO_4^{3-}. Cette substitution n'est pas unique : il n'ay a pas de variation inverse a - c, mais une variation directe. Dans ces conditions, si la tendance générale caractérise une substitution CO_3^{2-} - PO_4^{3-}, la tendance individuelle, d'un échantillon à l'autre, montre que d'autres remplacements interviennent pour augmenter le paramètre a. Ce phénomène peut être réalisé par d'autres substitutions anioniques (CO_3^{2-} - F^- ou OH^- - F^-), ou cationiques (Sr^{2+} - Ca^{2+}, Ba^{2+} - Ca^{2+}, K^+ - Ca^{2+} ou H_3O^+ - Ca^{2+}).

Mais les remplacements isomorphiques n'ont pas la même intensité dans tous les échantillons : on remarque que les paramètres de réseau des échantillons profonds (1 - 2 - 3 - 5 - 7 - 14) sont généralement plus élevés que les paramètres de réseau des échantillons superficiels (8 - 9 - 10- 12 - 13) ; de plus les mailles unités des premiers sont plus volumineuses que celles des autres. Il est alors logique de penser que ces variations proviennent de recristallisations intervenant au cours de la diagénèse, et affectant certaines substitutions.

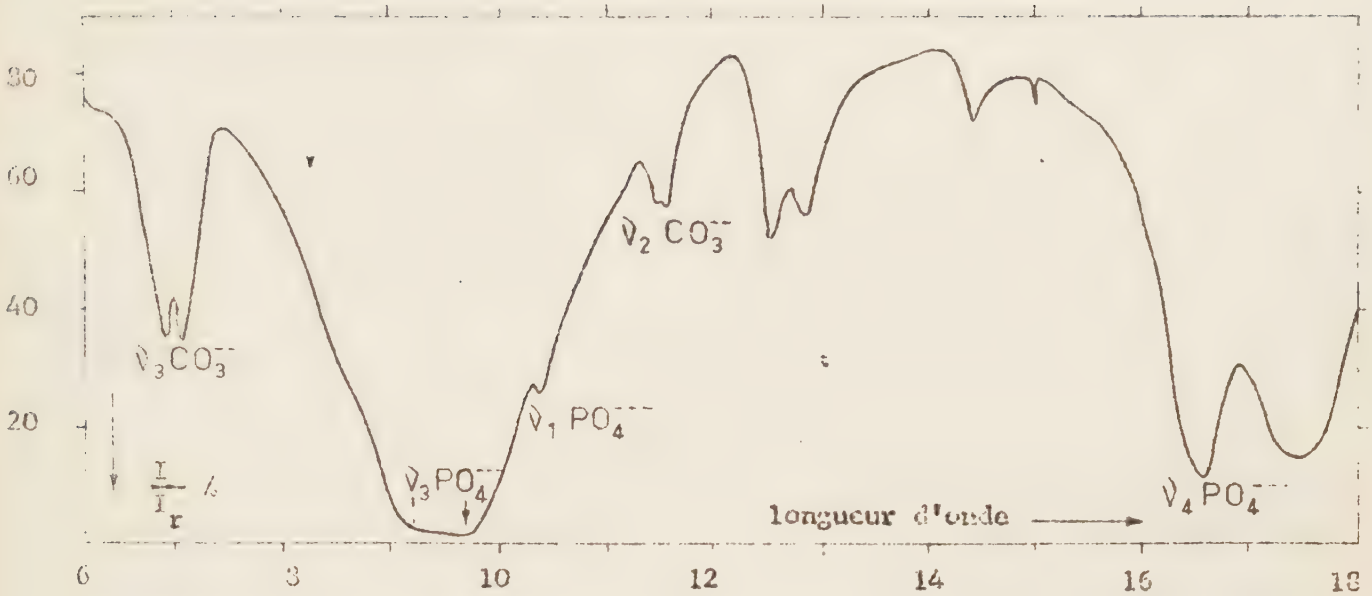
IV-3) Nature de la substitution carbonatée

Les spectres infrarouges obtenus avec les divers échantillons sont analogues au spectre type de la figure 10. Les groupements vibrateurs qui nous intéressent y apparaissent clairement.

* Le phosphate montre trois bandes d'absorption :

- une large bande vers 17 μ décomposée en deux pics inégaux :
  . un pic à 16,55 μ (fréquence ν_4''')
  . un pic plus large entre 17,40 et 17,50 μ (fréquences ν_4' et ν_4'' non résolus)
- un pic marqué par un petit décrochement à 10,40 μ (fréquence ν_1)
- une large bande entre 9,10 et 9,70 μ (fréquences ν_3' , ν_3'' et ν_3''' non résolus).

Fig. 11 - Spectre type



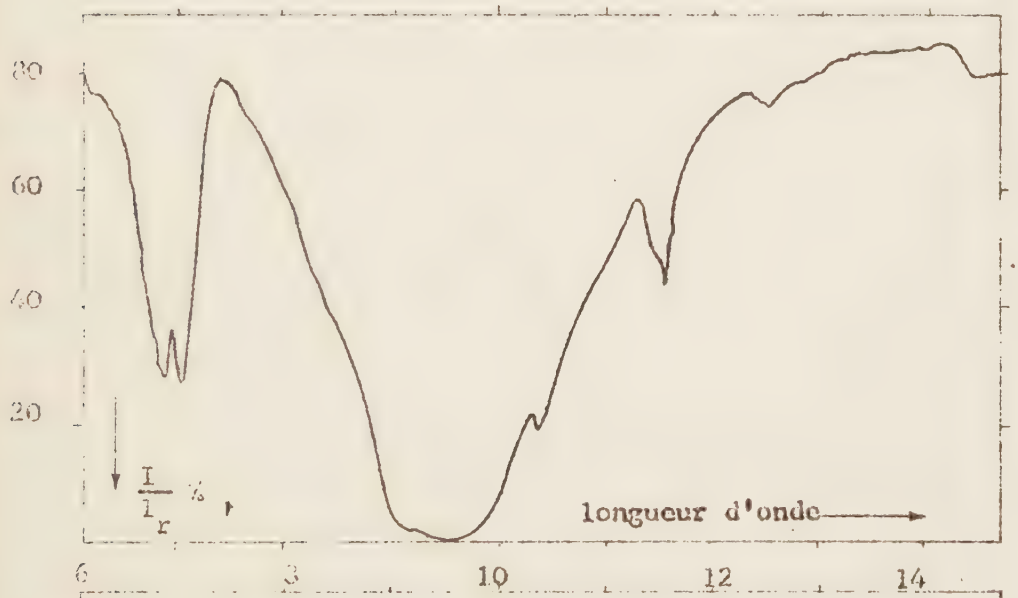


Fig. 12 - Spectre de l'échantillon 14

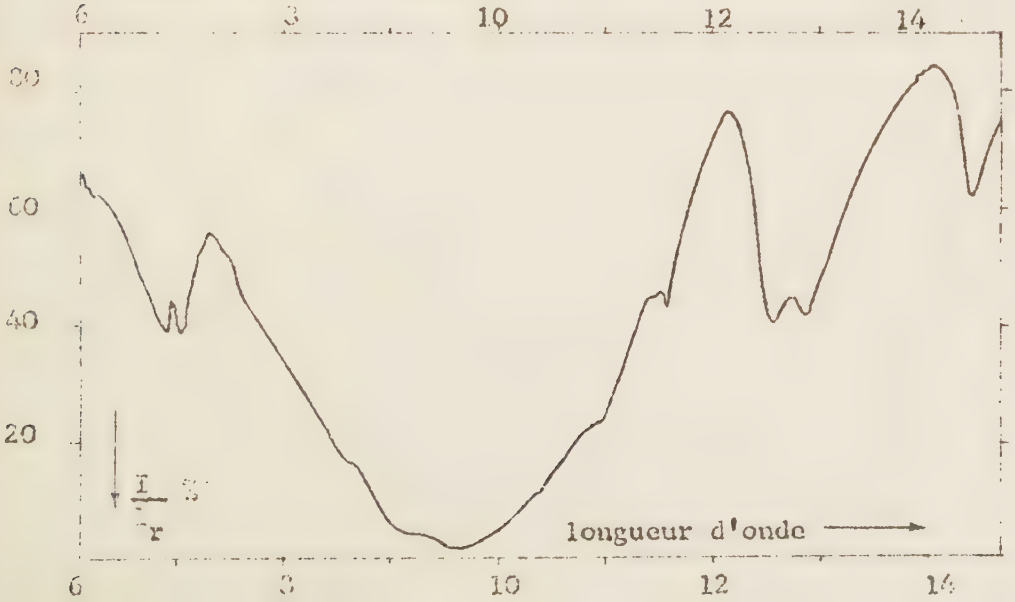


Fig. 13 - Spectre de l'échantillon 2

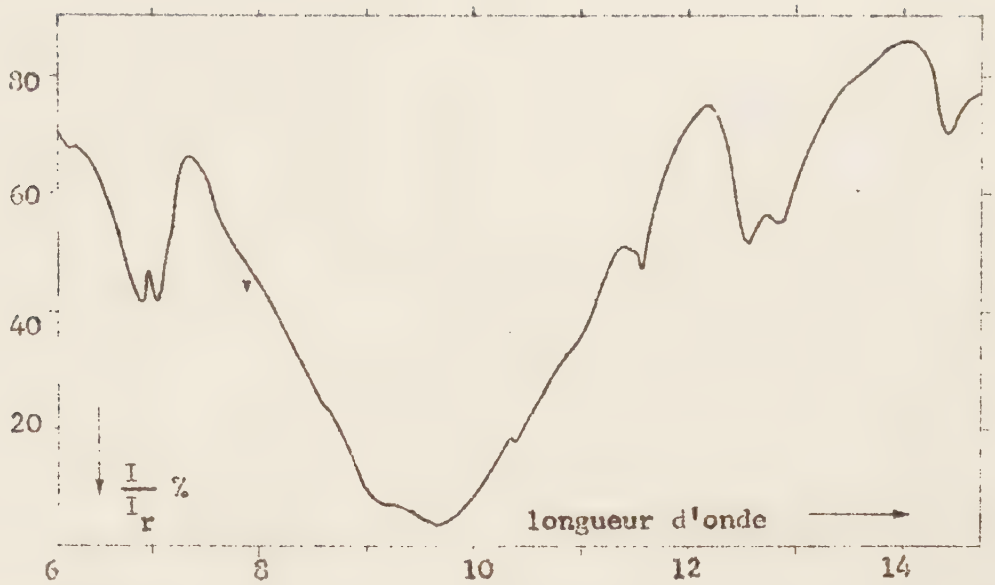


Fig. 14 - Spectre de l'échantillon 4

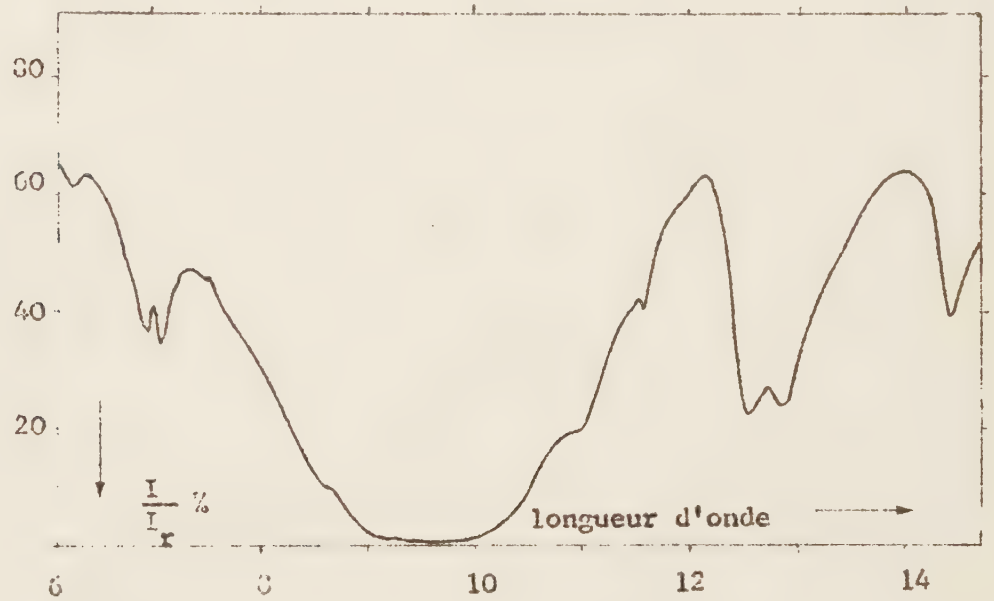


Fig. 15 - Spectre de l'échantillon 15

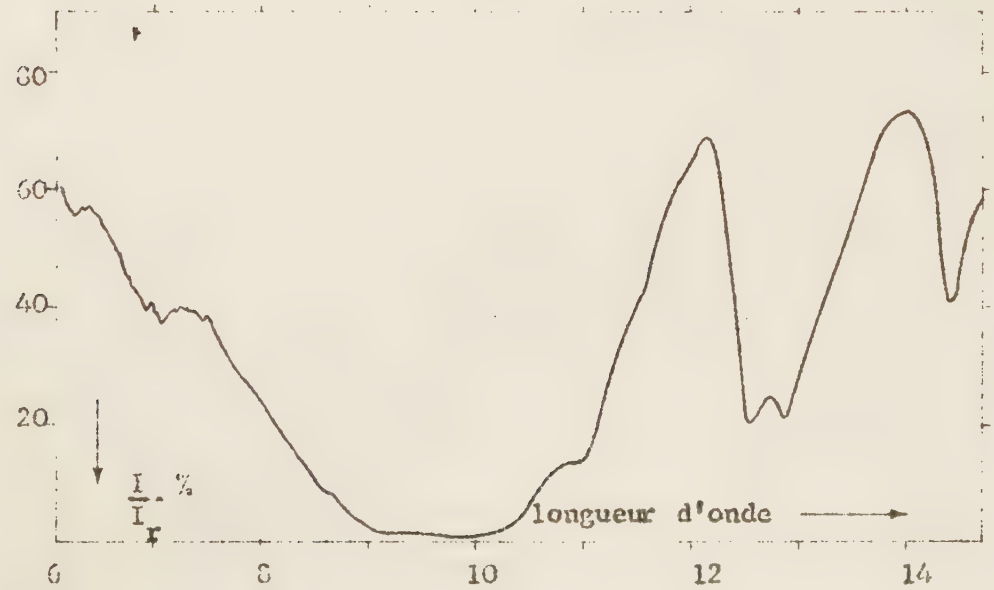
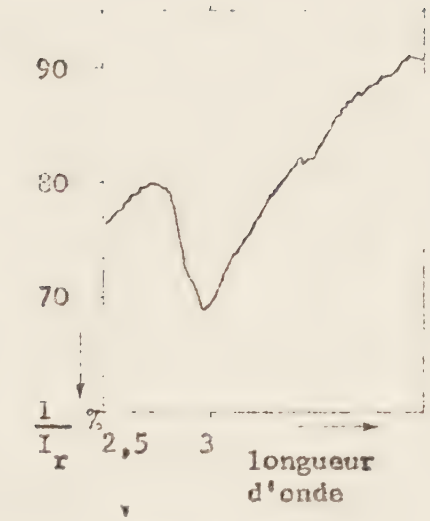
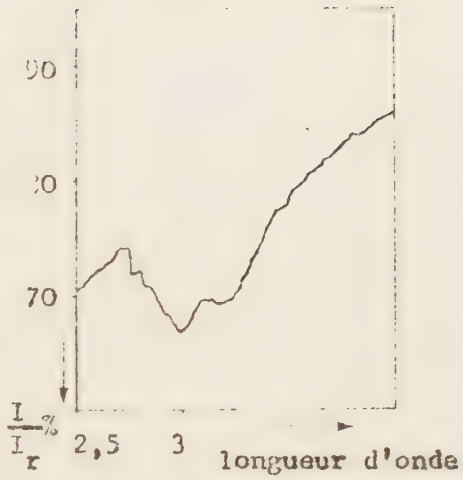


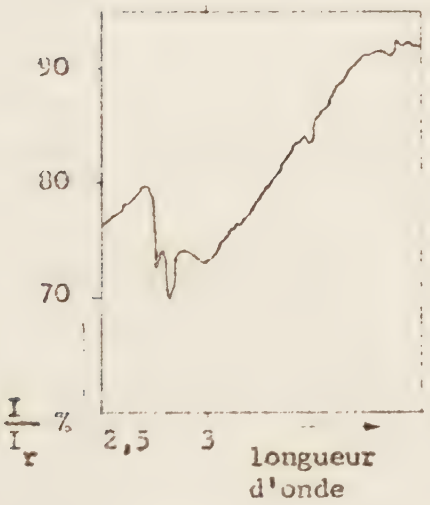
Fig. 16 - Spectre de l'échantillon 11



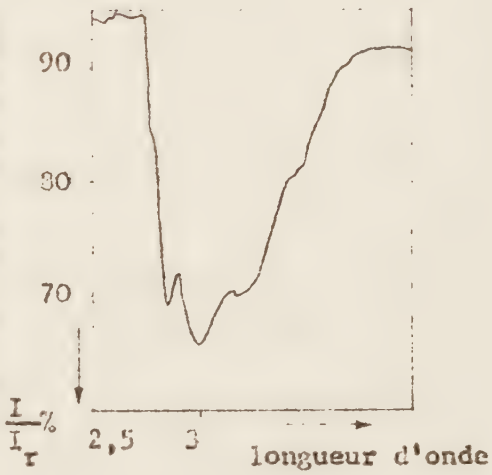
Echantillon 14



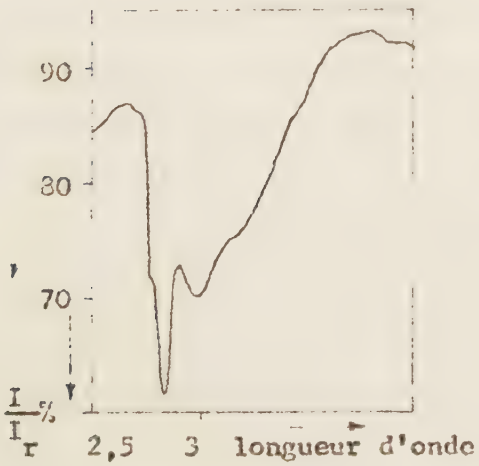
Echantillon 2



Echantillon 4



Echantillon 15



Echantillon 11

Fig. 17 - Allure des bandes OH^- des échantillons 14, 2, 4, 15, 11

* Le carbonate donne deux bandes d'absorption :

- une bande à 11,55 μ (fréquence ν_2)
- une bande à 6,95 μ décomposée en deux pics :
  . un pic à 6,90 μ (fréquence ν_3'')
  . un pic à 7,05 μ (fréquence ν_3')

Or les bandes observées pour divers minéraux carbonatés sont, d'après ZUSSMAN :

Minéral	Longueur d'onde (μ)			Nombre d'onde (cm^{-1})		
Calcite	6,97	11,45	14,04	1 435	873	712
Sidérite	7,03	11,55	13,57	1 422	866	737
Dolomite	6,97	11,35	13,70	1 435	881	730
Ankérite	6,90	11,27	13,77	1 450	977	726

Ces bandes apparaitraient d'autant mieux que le minerai serait plus pauvre en apatite, donc plus riche en minéraux de gangue. Au contraire, sur l'ensemble des spectres on assiste non pas à une augmentation d'intensité des bandes attribuées au carbonate, mais à leur disparition. Les spectres des échantillons 14, 2, 4, 15 et 11 de moins en moins phosphatés (cf. figure 12 à 16) illustrent une telle évolution.

La substitution CO_3^{2-} - PO_4^{3-} est donc assurée, car les bandes CO_3^{2-} sont différentes de celles rencontrées dans les spectres de carbonates libres, et identiques à celles trouvées dans le spectre de la francolite qui est une carbonatapatite type.

Si l'on examine attentivement la bande située à 11,55 μ, on remarque d'une part un épaulement vers 11,45 μ qui s'individualise plus ou moins en un pic. D'autre part, la bande située à 6,90 μ accuse une légère dissymétrie entre 6,70 et 6,80 μ due à la présence d'un pic non résolu. Ces deux observations

permettent d'envisager l'éventualité d'une substitution CO_3^{2-} - F^- très minime par rapport à la substitution CO_3^{2-} - PO_4^{3-}.

De plus on note vers 3 μ une bande d'absorption OH^- (BADDIEL et BERRY, 1966) qui ne disparaît pas, même après 12 heures de chauffage sous vide à 120° C. Cette bande s'altère quand le minerai s'appauvrit en phosphate, et d'autres pics la chevauchent (cf. figure 17). On peut donc l'attribuer à des ions OH^- substitués au fluor dans le réseau, les bandes en superposition provenant des minerais hydratés de la gangue (oxydes, argiles).

* En conclusion, la spectroscopie infrarouge apporte la preuve que le carbonate n'appartient pas à une phase distincte : la position des bandes d'absorption confirme que les ions CO_3^{2-} se substituent en grande partie aux ions PO_4^{3-}, et rentrent en très faible quantité dans les canaux où ils remplacent les ions F^-. Mais dans les canaux se trouvent aussi des ions OH^- en quantité notable.

Or ces deux types de substitution augmentent la valeur du paramètre a, sans trop affecter celle du paramètre c. Elles contribuent donc à s'opposer à la diminution du paramètre a provoquée par le remplacement CO_3^{2-} - PO_4^{3-}, ce qui explique la relation a - c constatée précédemment.

IV-4) Corrélations entre éléments

IV-41) Etude des éléments majeurs et mineurs

Nous avons groupé dans le tableau de la figure 18 les teneurs pondérales de ces éléments dans les quinze échantillons analysés. Il est alors possible de préciser la composition des diverses phases du minerai.

IV-411) Composition de la gangue

* En ce qui concerne les alcalins, si le sodium varie en sens contraire de l'aluminium, potassium et magnésium, associés au titane, varient dans le même sens (cf. figures 19 à 22). Ces éléments appartiennent par conséquent à une phase argileuse qu'on sait être de l'illite, et dont semblent dépendre aussi le fer ferrique et l'eau d'humidité.

n° éch.	CaO	P_2O_5	CO_2	F^-	SiO_2	Al_2O_3	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Na_2O	K_2O	MgO	TiO_2	H_2O^+	H_2O^-
1	39,03	28,76	2,33	2,07	17,44	1,91	2,20	0,29	0,82	0,28	0,08	0,02	1,34	0,22
2	36,75	25,98	2,20	2,06	18,63	2,73	3,60	0,21	0,75	0,43	0,40	0,01	2,25	0,18
3	33,60	24,38	2,07	2,22	26,51	2,83	1,72	0,24	0,67	0,54	traces	0,02	1,70	0,27
4	28,87	20,55	1,55	1,41	36,22	4,20	2,72	0,18	0,70	0,93	0,41	0,04	1,85	0,30
5	31,85	22,63	2,02	1,78	30,15	3,31	2,39	0,23	0,77	0,57	0,50	0,02	2,23	0,33
6	22,05	16,25	1,18	1,33	45,56	4,00	1,83	0,15	0,44	1,07	0,65	0,06	2,15	0,27
7	42,73	31,30	3,10	2,00	11,07	0,10	2,02	0,08	1,37	0,12	0,02	0,02	1,24	0,25
8	19,95	15,58	1,04	1,41	45,13	6,30	2,61	0,15	0,20	2,49	0,91	0,18	2,60	0,32
9	17,85	13,18	0,91	1,12	49,52	5,07	2,15	0,17	0,39	2,43	1,04	0,17	2,36	0,52
10	19,77	15,33	1,02	1,17	44,90	5,15	3,77	0,12	0,25	1,58	0,83	0,12	2,90	0,40
11	10,50	8,75	0,57	0,61	58,02	6,70	2,91	0,21	0,27	3,13	1,24	0,17	3,12	0,50
12	30,45	23,15	1,67	2,03	27,38	2,85	5,46	0,12	0,59	0,63	0,53	0,01	2,77	0,15
13	15,22	11,95	0,78	0,85	48,52	6,65	4,10	0,11	0,44	2,17	0,91	0,20	3,16	0,33
14	44,24	33,58	3,43	2,04	5,92	0,20	1,62	0,08	1,20	1,14	0,15	0,01	1,26	0,11
15	17,63	14,25	0,84	0,94	45,50	7,97	2,86	0,08	0,55	2,63	0,93	0,48	3,56	0,41

Eléments majeurs et mineurs : pourcentages pondéraux

Figure n° 10

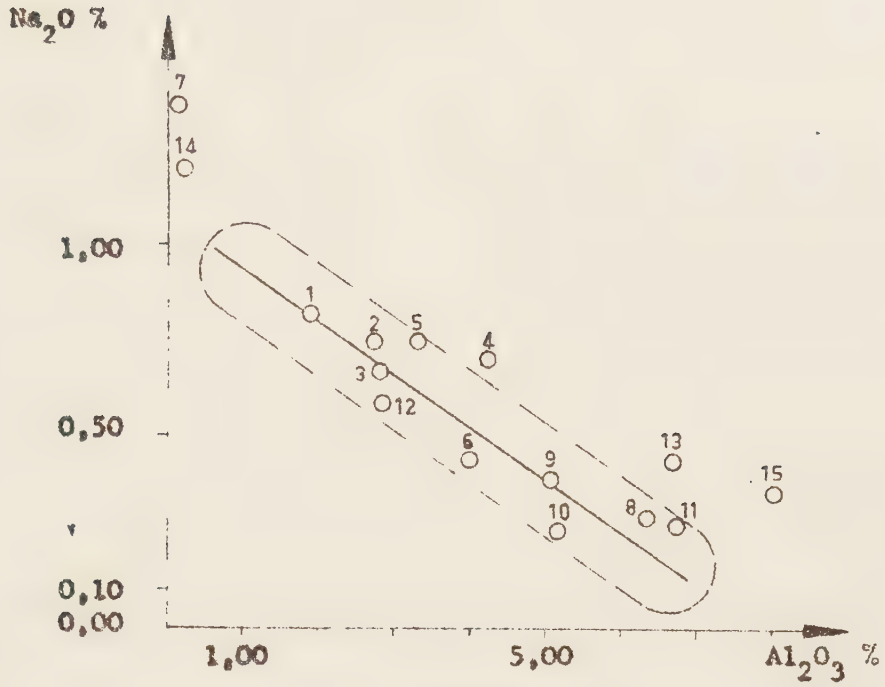


Figure n° 19

Relation Na_2O - Al_2O_3

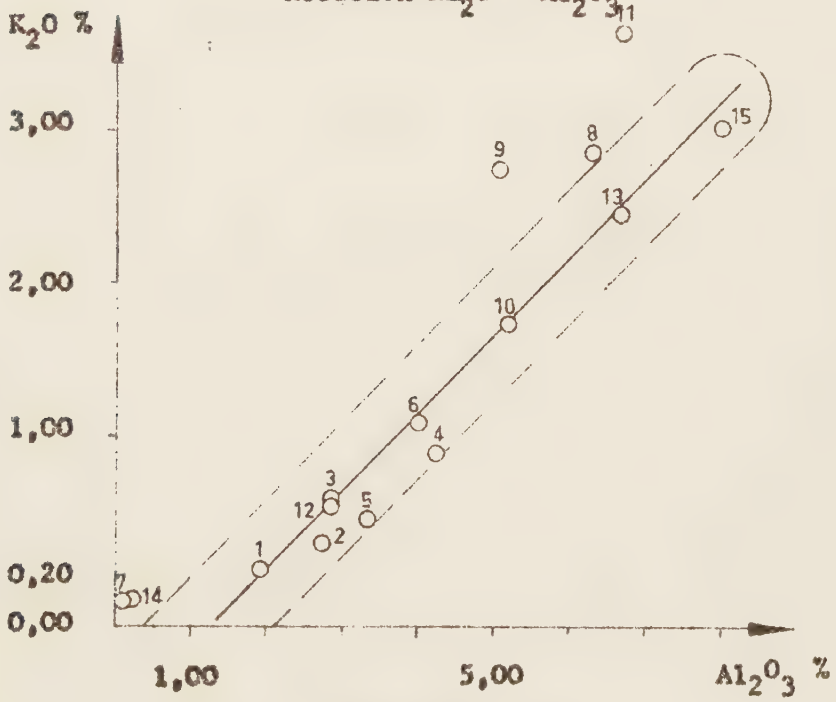


Figure n° 20

Relation K_2O - Al_2O_3

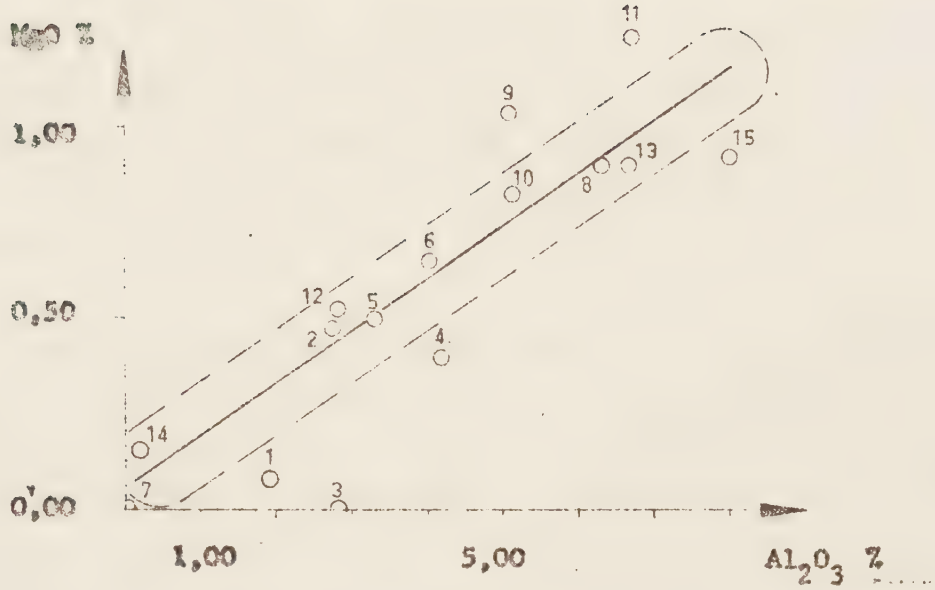


Figure n° 21

Relation MgO - Al_2O_3

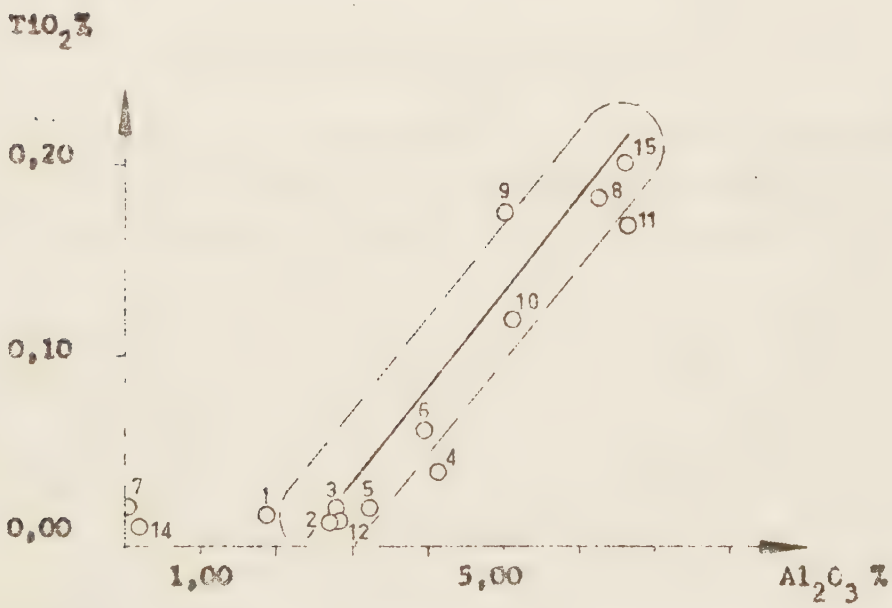


Figure n° 22

Relation TiO_2 - Al_2O_3

* La teneur en silice est nettement supérieure à celle que représente l'illite ; il faut donc considérer que son excès provient de la contribution du quartz.

* L'eau de constitution est beaucoup plus abondante que l'eau d'humidité et suit, à première vue, les variations de la phase argileuse. Cependant les échantillons très phosphatés, pauvres en argiles et oxydes divers, en contiennent encore un minimum de 1,25 % environ qui ne peut donc provenir que de l'apatite.

* Le fer ferreux varie de façon assez désordonnée, en gardant une faible teneur : il paraît y en avoir plus dans les échantillons profonds non oxydés (0,23 à 0,29 %) que dans les échantillons superficiels altérés (0,11 à 0,15 %). Mais dans les échantillons compacts, la teneur est beaucoup plus basse (0,08 %), et dans certains échantillons superficiels elle s'élève à 0,17 - 0,21 %. Il est alors possible de conclure que le fer ferreux entre dans plusieurs phases minéralogiques distinctes, en faibles proportions, variables de telle sorte qu'il ne s'en dégage aucune relation caractéristique.

IV-412) Composition du phosphate

Pour faciliter les interprétations, nous avons regroupé dans le tableau de la figure 23 les éléments qui dépendent du phosphate, leurs pourcentages n'étant plus pondéraux mais atomiques - ou moléculaires -.

* La relation Ca^{2+} - PO_4^{3-} qui s'en déduit (cf. figure 24) est directe et pratiquement linéaire : les points se distribuent au voisinage de la droite $Ca^{2+} = 1,66 \times PO_4^{3-}$ correspondant à la proportion stoechiométrique idéale. Il est donc acquis que le phosphate est bien de nature apatitique, et que les échantillons profonds en contiennent plus que les échantillons superficiels. Mais la composition de l'apatite n'est pas la même : on distingue deux groupes d'échantillons :

- un groupe sur stoechiométrique ($Ca^{2+} \geqslant 1,66\ PO_4^{3-}$) constitué par les échantillons profonds.

n° éch.	Ca^{2+} %	Na^{+} %	U^{4+} x 10^{-6}	$U^{6+}_{lié}$ x 10^{-6}	Sr^{2+} x 10^{-6}	PO_4^{3+} %	CO_3^{2-} %	F^{-} %
1	0,696	0,0265	4,45	9,28	16,0	0,405	0,053	0,109
2	0,655	0,0244	3,95	7,98	14,8	0,366	0,050	0,110
3	0,599	0,0217	4,49	7,73	12,5	0,343	0,043	0,117
4	0,515	0,0226	3,19	6,85	10,2	0,289	0,035	0,074
5	0,568	0,0248	2,31	5,04	14,8	0,319	0,046	0,094
6	0,393	0,0144	3,36	3,61	10,2	0,229	0,027	0,070
7	0,782	0,0444	1,68	7,39	18,3	0,441	0,070	0,105
8	0,356	0,0096	2,69	3,91	10,2	0,219	0,024	0,074
9	0,318	0,0126	1,81	4,16	8,0	0,186	0,021	0,059
10	0,352	0,0083	2,98	3,95	12,5	0,216	0,023	0,062
11	0,187	0,0087	2,56	2,94	11,4	0,123	0,013	0,032
12	0,543	0,0191	4,12	12,23	12,5	0,326	0,038	0,107
13	0,271	0,0144	3,61	4,58	12,5	0,168	0,018	0,045
14	0,789	0,0387	4,66	10,25	18,3	0,473	0,078	0,107
15	0,311	0,0113	1,26	10,08	17,1	0,201	0,019	0,049

Teneurs atomiques et moléculaires des élèments
liés à l'apatite

Figure n° 23

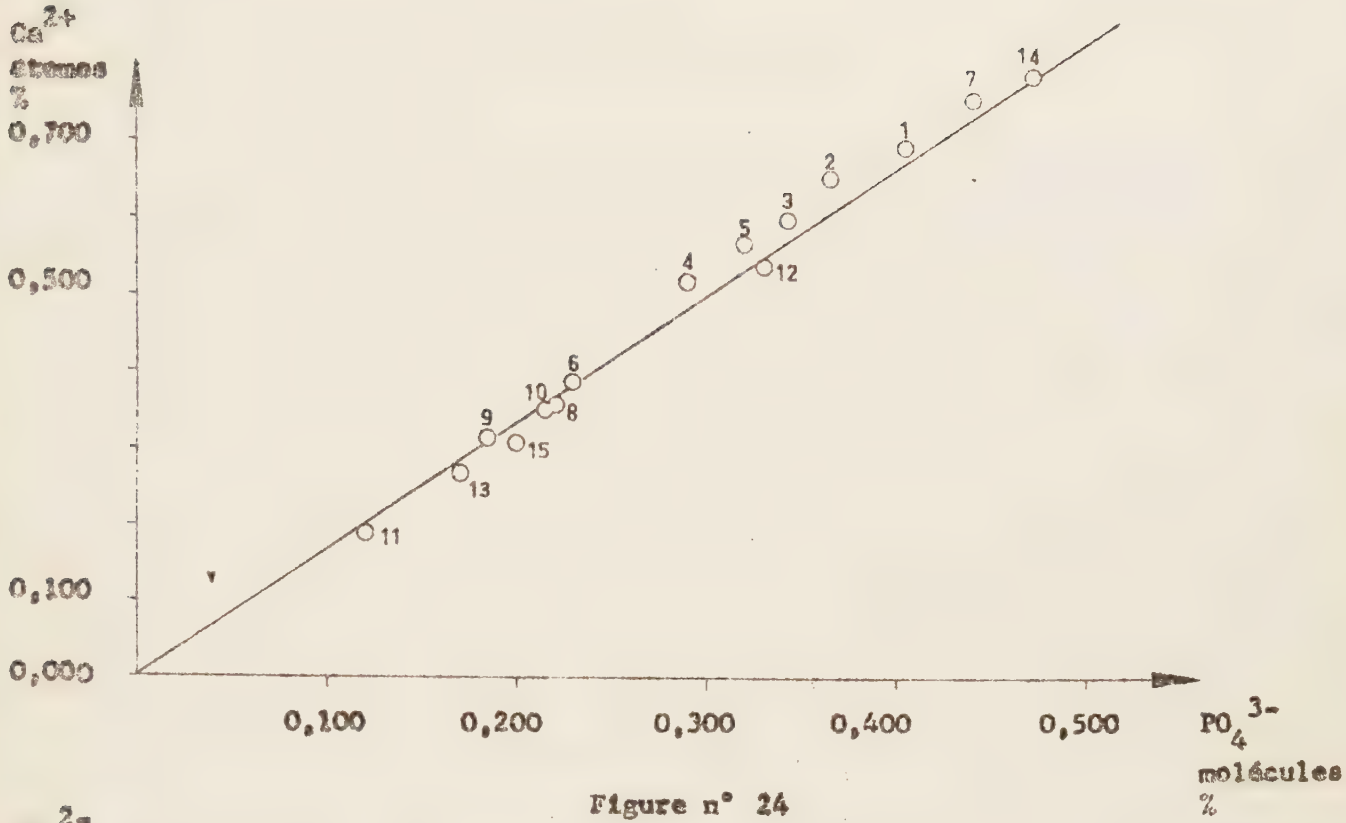


Figure n° 24
Relation Ca^{2+} - PO_4^{3-}

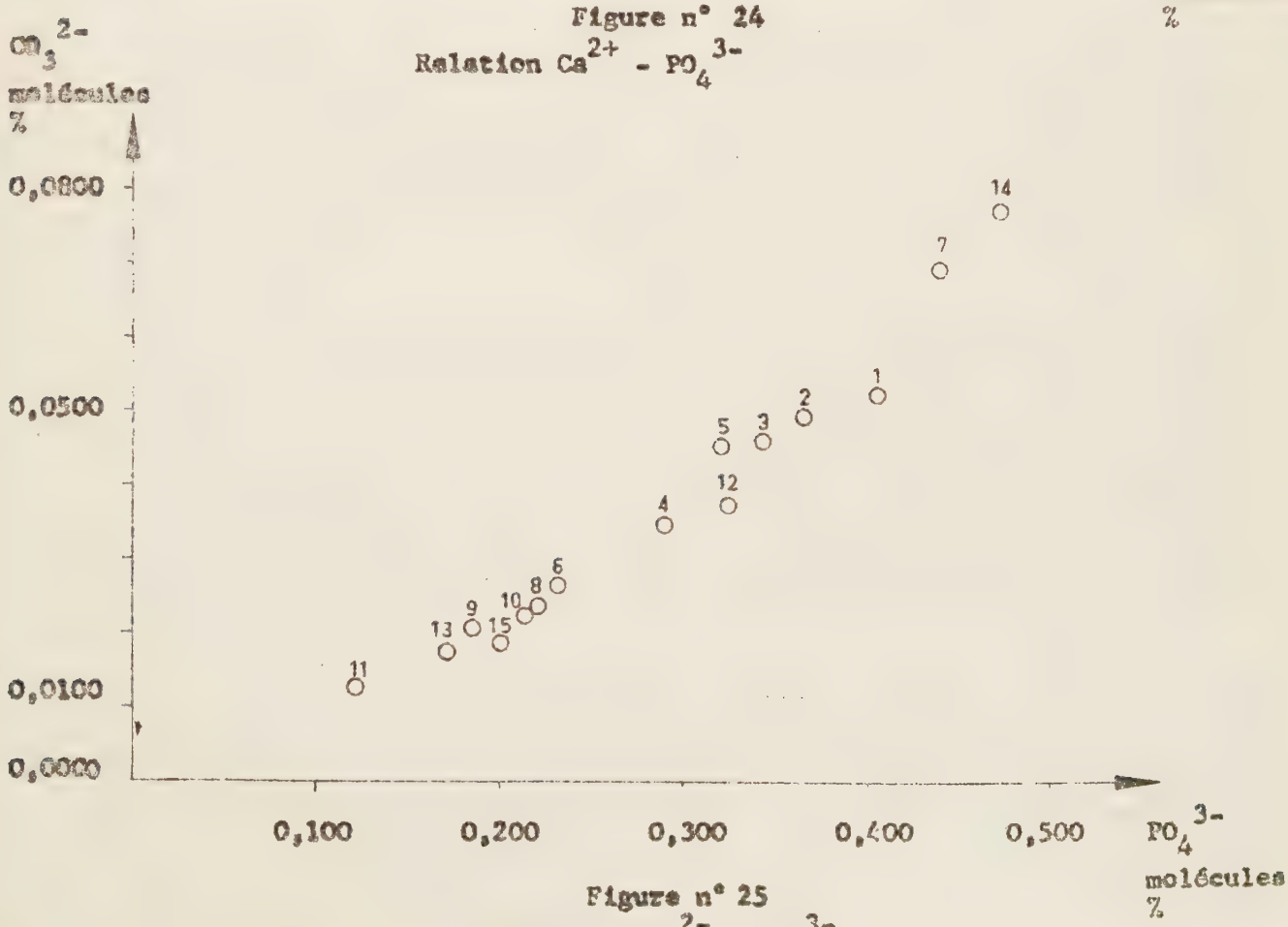


Figure n° 25
Relation CO_3^{2-} - PO_4^{3-}

- un groupe stoechiométrique ou sous-stoechiométrique ($Ca^{2+} \leqslant 1,66$ PO_4^{3-}) constitué par les échantillons superficiels.

* La relation CO_3^{2-} - PO_4^{3-}, directe également, reprend cette distinction (cf. figure 25) : les échantillons profonds sont en moyenne plus carbonatés ($CO_3^{2-} = 0,136 \times PO_4^{3-}$) que les échantillons superficiels ($CO_3^{2-} = 0,105 \times PO_4^{3-}$). Il n'y a pourtant pas de phase calcique carbonatée autre que l'apatite, sinon, dans les échantillons plus riches en gangue, la relation donnerait une plus grande dispersion et une plus forte proportion de carbonate.

* La relation Na^+ - PO_4^{3-} suit les précédentes (cf. figure 26). La dispersion des points, plus grande dans le cas des échantillons superficiels, ne permet plus de les répartir en deux groupes. Il semble, si l'on se reporte à la figure 19, que les échantillons 11, 13, 15 soient d'ailleurs un peu plus sodiques que la moyenne : en ce qui les concerne, le sodium entrerait dans une autre phase, argileuse sans doute.

* La relation directe F^- - PO_4^{3-} confirme la présence de fluor dans l'apatite. Les points se groupent le long d'une droite telle que $F^- = 0,29$ PO_4^{3-}. La relation stoechiométrique idéale étant $F^- = 0,33$ PO_4^{3-}, on constate alors un net déficit en fluor, qui s'accentue dans les échantillons profonds (1, 2, 3, 7, 14).

Par conséquent, les analyses chimiques font apparaître des différences de composition dans les apatites de profondeur et de surface, expliquant leurs propriétés cristallographiques. En effet, les premières ont tendance à être sur stoechiométriques par rapport aux secondes, et à être moins fluorées : elles contiennent ainsi plus d'ions CO_3^{2-} et plus d'ions OH^-, ce qui augmente simultanément les paramètres de réseau a et c, et donne un volume de maille supérieur.

De plus, le parallélisme des relations CO_3^{2-} - PO_4^{3-} et Na^+ - PO_4^{3-} laisse penser que le sodium remplace le calcium en diadochie avec le carbonate substitué au phosphate. En supposant alors que seul le sodium remplace notablement le calcium - comme le laissent prévoir les résultats d'analyse - et que tout

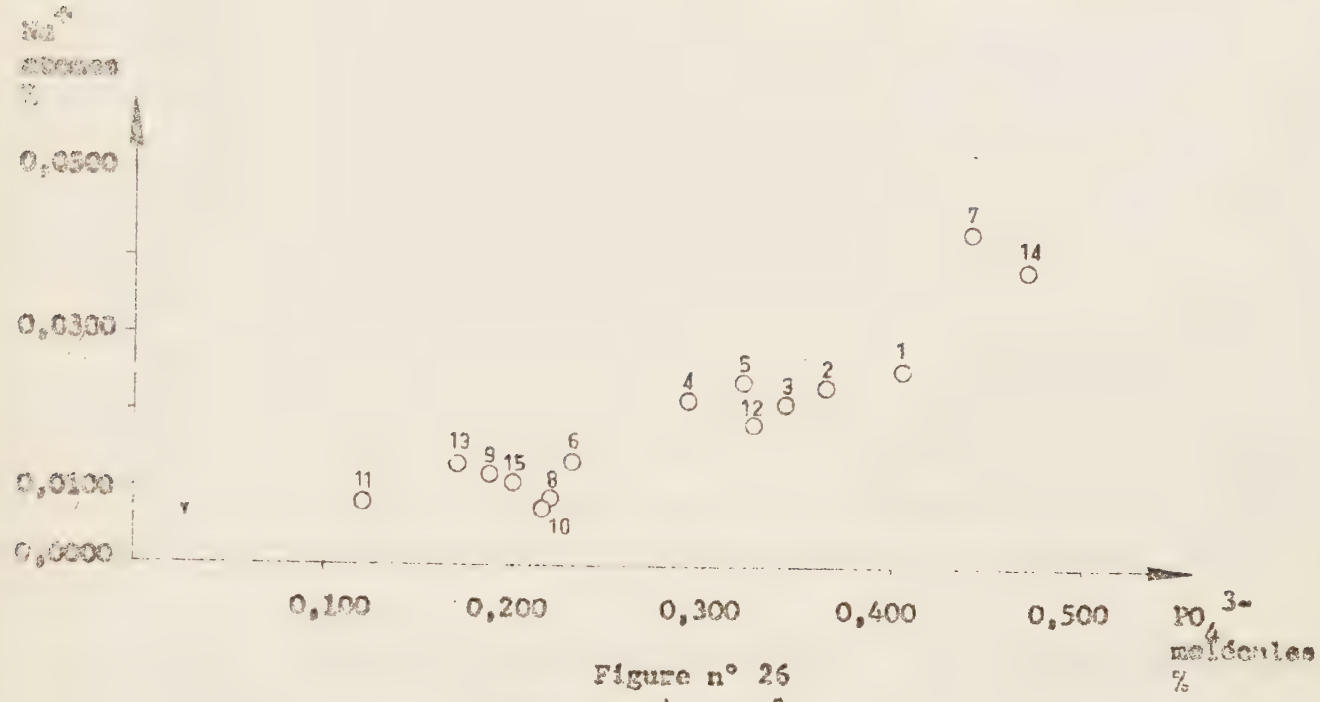


Figure n° 26
Relation Na^+ - PO_4^{3-}

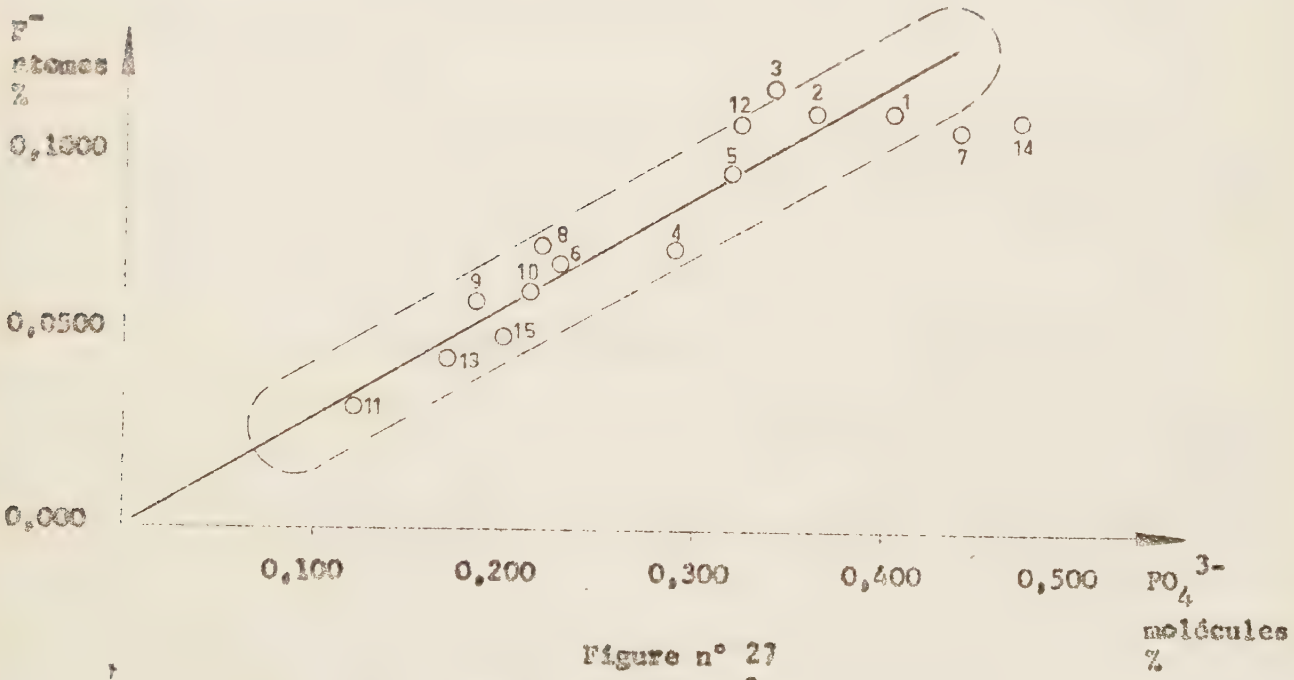


Figure n° 27
Relation F^- - PO_4^{3-}

le carbonate est substitué au phosphate, les rapports Na / Ca et CO_3 / PO_4 mesurent l'intensité respective de chaque substitution, tandis que les rapports Na / Na + Ca et CO_3 + PO_4 mesurent respectivement le pourcentage de sodium en position cationique, et le pourcentage de carbonate en position anionique. Chaque ensemble de rapports doit varier linéairement. Mais l'allure des courbes obtenues (cf. figures 28 et 29) indique que la corrélation diadochique sodium - carbonate n'est pas parfaite, même si on néglige les échantillons superficiels 11, 13, 15 qui sont plus sodiques que la moyenne. D'ailleurs, si l'on se reporte aux résultats de la figure 23, on remarque que les teneurs moléculaires en carbonate sont toujours plus élevées que les teneurs en sodium correspondantes. Comme la présence de minéraux carbonatés est improbable, il est nécessaire d'admettre que le carbonate se répartit dans le réseau entre deux sites différents :

- <u>en substitution avec le phosphate</u> : le maintien de l'équilibre électrique est alors réalisé :

. soit par diadochie Na^+ - CO_3^{2-} compensant le déficit de charges négatives par un déficit de charges positives.

. soit par un couplage CO_3^{2-} - F^- conservant la charge du groupement PO_4^{3-} (ce dernier processus n'est pas surprenant, un ion tétraédrique PO_4^{3-} étant très très voisin d'un ion plan CO_3^{2-} au-dessus ou en-dessous duquel se trouve un ion F^-).

- <u>en substitution avec le fluor dans les canaux</u>.

D'après les résultats de l'analyse infrarouge, on sait que la première substitution est de beaucoup la plus intense. Elle expliquerait le déficit en fluor, non seulement par la présence d'ions OH^- dans les canaux, mais encore par l'association du fluor aux ions CO_3^{2-} en site tétraédrique.

Ainsi, les analyses chimiques permettent de recouper et d'illustrer les observations effectuées précédemment à la suite des analyses par diffraction X et par spectroscopie infrarouge.

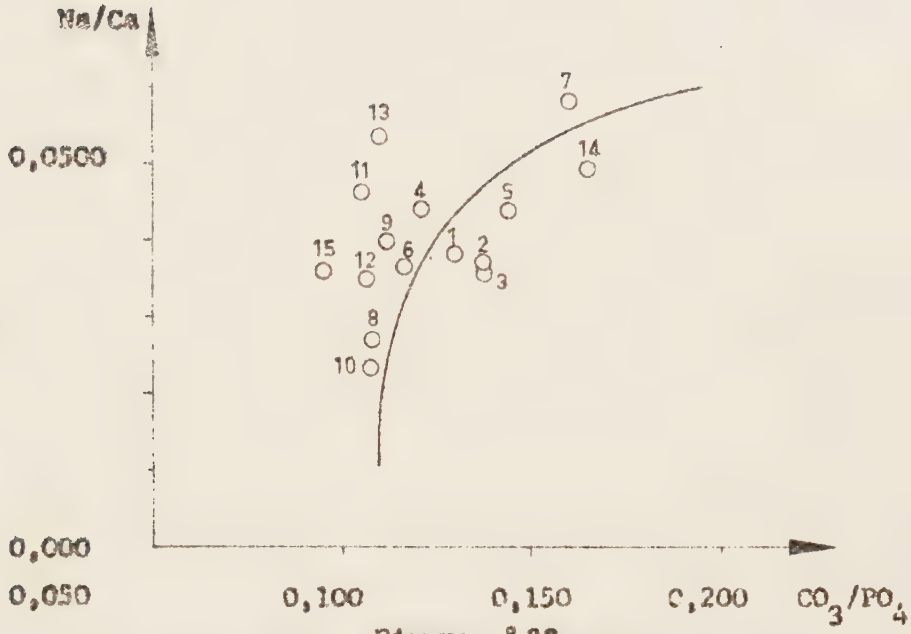


Figure n° 28

Relation entre le degré de substitution sodique et le degré de substitution carbonatée

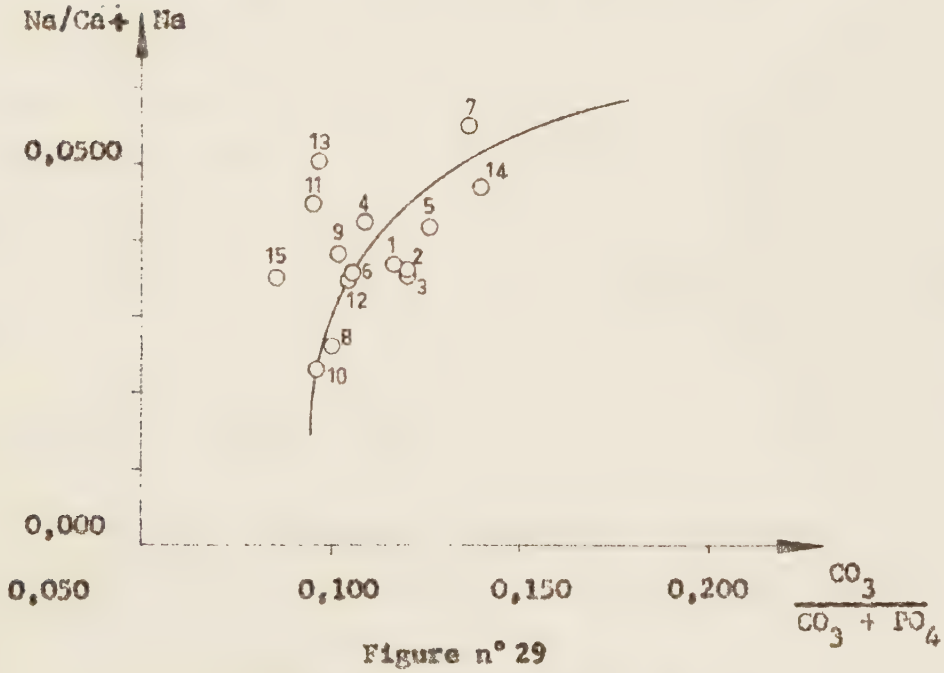


Figure n° 29

Relation stoechiométrique Na - CO_3

IV-42) Répartition des éléments en traces

Cette étude n'a pas été limitée à l'uranium : volontairement, elle a été étendue à d'autres éléments, intéressants car susceptibles de dépendre eux aussi de l'apatite (cf. tableau de la figure 30).

IV-421) Répartition de l'uranium

L'uranium total donne des teneurs fortes, prouvant le caractère exceptionnel du gisement de Bakouma. A titre de comparaison, ces teneurs sont au moins dix fois supérieures à celles relevées par ALTSCHULER et YOUNG (1958) dans les gisements de phosphate des Etats-Unis.

Si la quantité d'uranium total varie assez peu et de façon non indicative, il en est différemment quand on considère les divers états de l'uranium.

* L'uranium IV constitue 17 à 46 % de l'uranium total, soit en moyenne le tiers, pour des teneurs comprises entre 300 et 1 100 p.p.m. environ (cf. tableau de la figure 30). Si on corréle les pourcentages atomiques que cela représente aux éléments composant l'apatite (cf. tableau de la figure 23), on relève des variations linéaires directes U^{4+} - PO_4^{3-} et U^{4+} - F^- (cf. figures 31 et 32) : les échantillons profonds sont par conséquent plus riches en U^{4+} que les échantillons superficiels, malgrè la dispersion de certains points (5, 7, 11, 13). Mais d'après les figures 33 et 34, on constate que l'uranium IV dépend de la diadochie Na^+ - CO_3^{2-} qui en limite la fixation au-delà d'une certaine quantité, voisine de 5×10^{-6} atomes (avec les mêmes réserves concernant les points 5, 7, 11, 13).

Trois hypothèses seraient envisageables :

- La première expliquerait le phénomène en considérant qu'un excès de carbonate affecterait la solubilité de l'uranium IV dans le milieu de précipitation du phosphate.

n° éch.	U total	U^{6+} total	U^{6+} libre	U^{6+} lié	U^{4+}	Sr^{2+}	Mn	V	S
1	3360	2300	90	2210	1060	1400	208	24	-
2	3140	2200	300	1900	940	1300	165	14	-
3	3000	1930	90	1840	1070	1100	202	26	1000
4	2520	1760	130	1630	760	900	240	12	900
5	1850	1300	100	1200	550	1300	160	6	1800
6	1720	920	60	860	800	900	120	10	-
7	2300	1900	140	1760	400	1600	166	12	-
8	1890	1250	320	930	640	900	138	2	-
9	1680	1250	260	990	430	700	200	10	-
10	2100	1390	450	940	710	1100	140	-	2000
11	1660	1050	350	700	610	1000	120	42	-
12	5140	4160	1250	2910	980	1100	120	-	-
13	3500	2640	1550	1090	860	1100	134	18	-
14	3680	2570	130	2440	1110	1600	226	-	-
15	5600	5300	2900	2400	300	1500	166	12	-

Dans tous les échantillons :

Mo : traces

Ba : moins de 500 p.p.m.

Elèments en traces : teneurs en p.p.m.

Figure n° 30

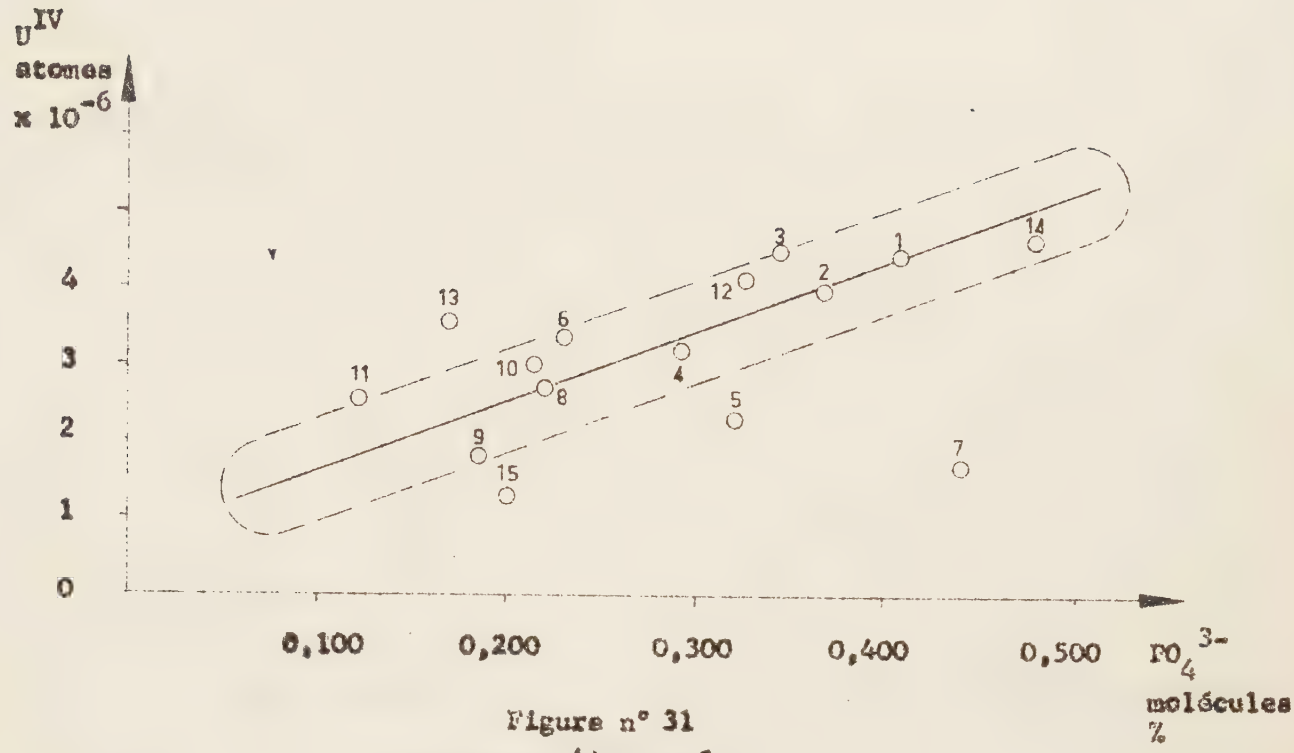


Figure n° 31

Relation U^{4+} - PO_4^{3-}

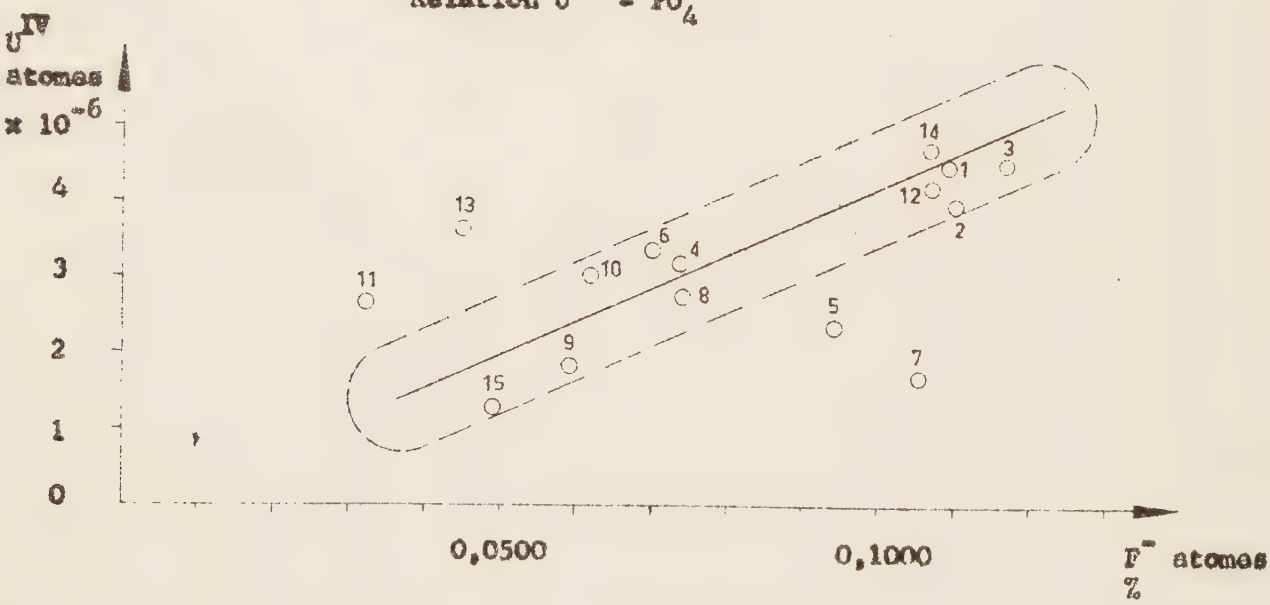


Figure n° 32

Relation U^{4+} - F^-

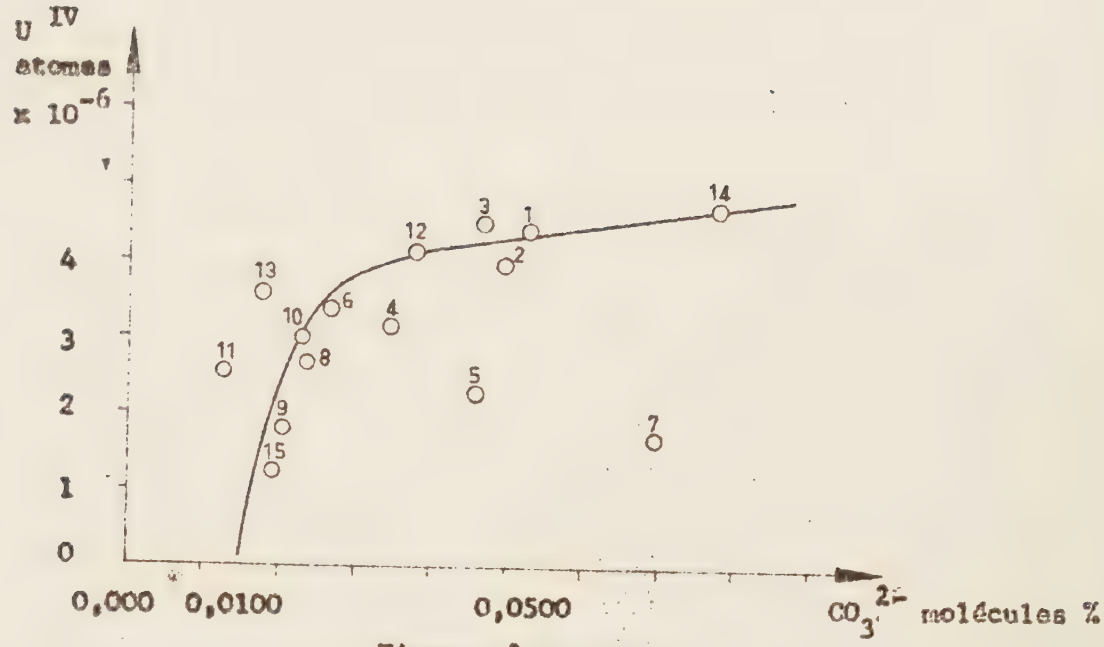


Figure n° 33
Relation U^{4+} - CO_3^{2-}

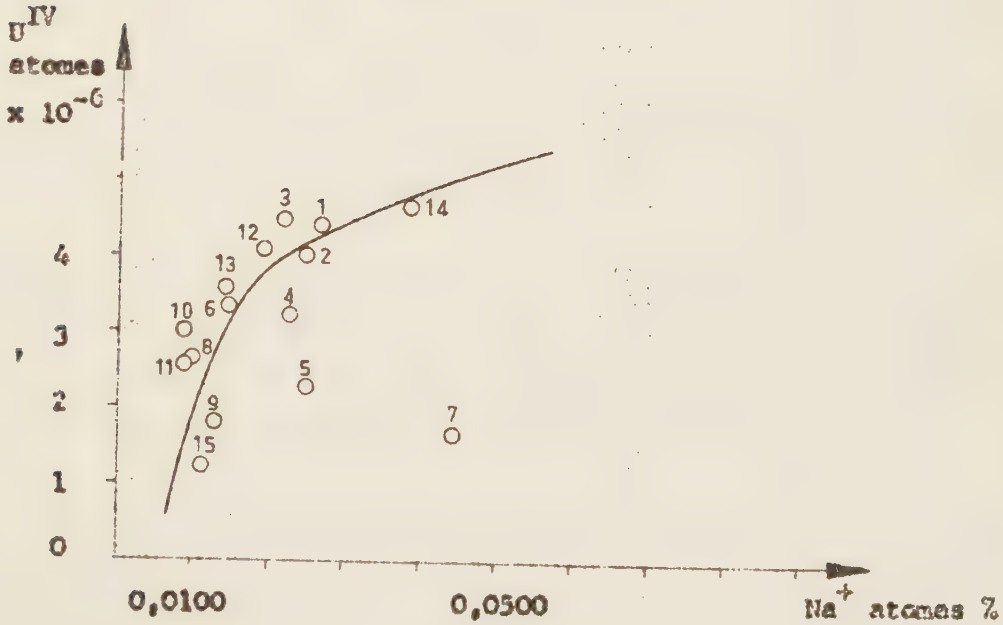


Figure n° 34
Relation U^{4+} - Na^{+}

- La seconde relierait la fixation de l'uranium IV et celle du sodium, tous deux en remplacement isomorphique du calcium : pour maintenir l'équilibre électrique, on peut penser qu'un ion U^{4+} et deux ions Na^{+} remplacent trois ions Ca^{2+} sans laisser de lacunes (BLISKOVSKIY et al., 1966). Compte tenu alors de l'excès net de sodium par rapport à l'uranium, les sites disponibles pour l'uranium seraient bloqués au-delà d'une certaine teneur en sodium, ce qui en limiterait la fixation.

- Une troisième hypothèse "diagénétique" est possible, en plus de ces deux hypothèses syngénétiques : on remarque que les échantillons riches en U^{IV} sont les échantillons profonds, et que dans les échantillons superficiels les teneurs en U^{IV} s'abaissent nettement. Or on a précédemment avancé que dans ces derniers, l'apatite avait probablement recristallisé. Etant donné les conditions oxydantes du milieu de recristallisation, l'uranium IV se serait oxydé et aurait été éliminé du réseau, au moins dans les sites les plus accessibles.

Le fait que les apatites recristallisées soient plus stoechiométriques que les autres, laisse également penser que cette réorganisation du réseau affecte la diadochie Na^{+} - CO_3^{2-}, donc la fixation de l'uranium IV qui en dépend.

Cette [illegible] hypothèse est sans aucun doute plus conforme à la configuration actuelle du gisement, les deux premières ne s'appliquant qu'à un milieu homogène, sans considérations diagénétiques.

* L'uranium VI lié à l'apatite représente environ les 2/3 de l'uranium total, au moins pour les échantillons profonds (cf. tableau de la figure 30). Ainsi, dans ces échantillons, la presque totalité de l'uranium dépend exclusivement de l'apatite, sous forme tétravalente ou hexavalente.

Il est remarquable de constater que l'uranium VI varie comme les constituants de l'apatite, c'est-à-dire le phosphate (cf. figure 35), le fluor (cf. figure 36), le carbonate (cf. figure 37), en considérant les teneurs atomiques indiquées dans le tableau de la figure 23. Malgré quelques points dispersés (12, 15), il semble que le carbonate ne modifie pas l'alignement d'ensemble des points, ce qui n'était pas le cas avec l'uranium IV.

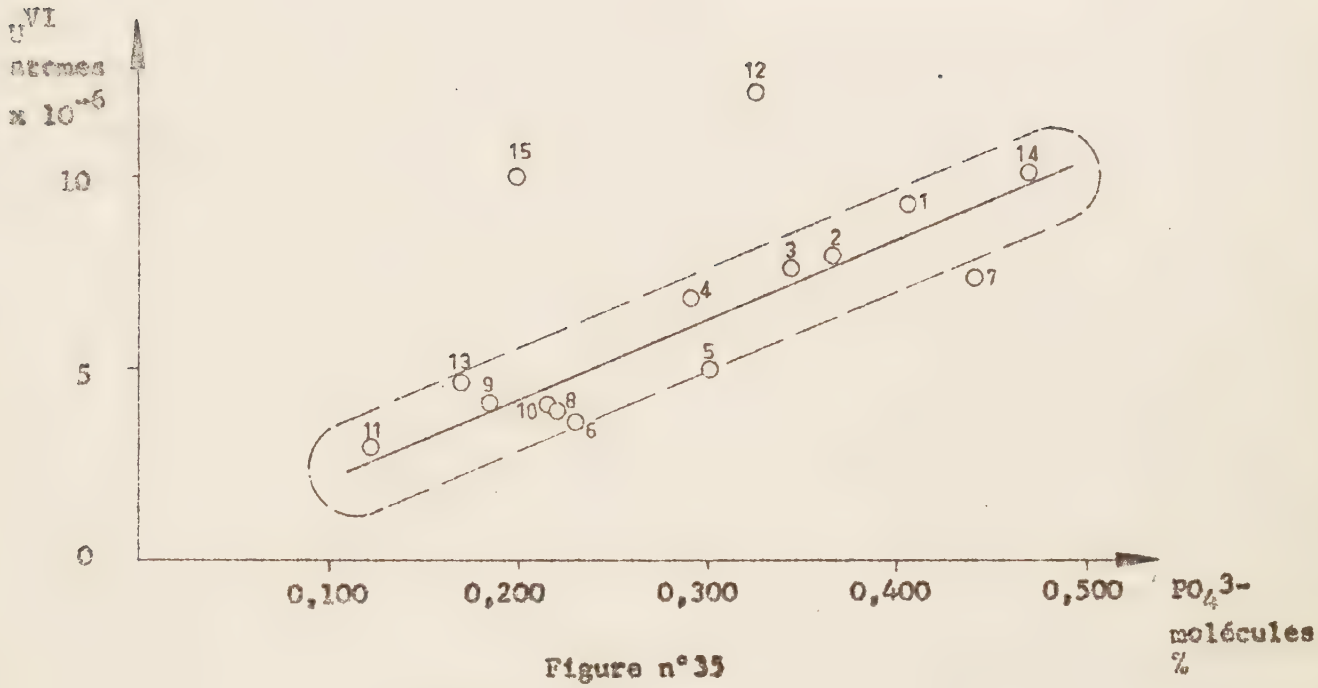


Figure n°35
Relation $U^{6+}_{lié}$ - PO_4^{3-}

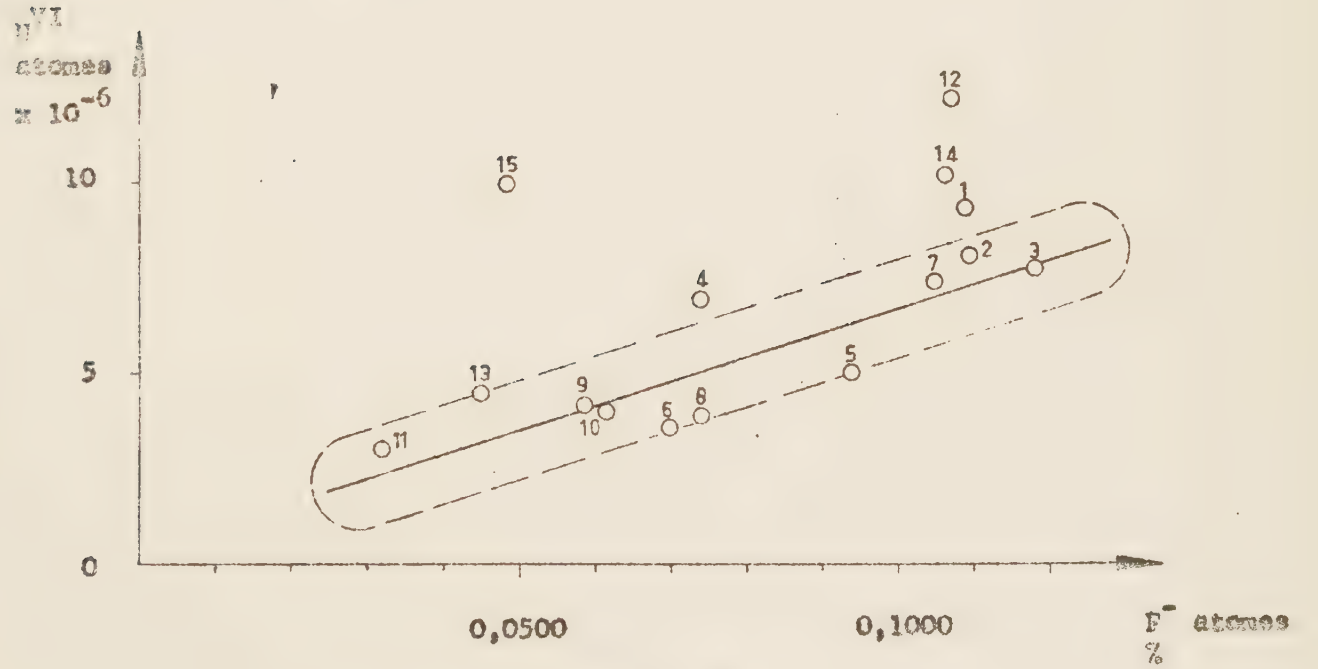


Figure n° 36
Relation $U^{6+}_{lié}$ - F^-

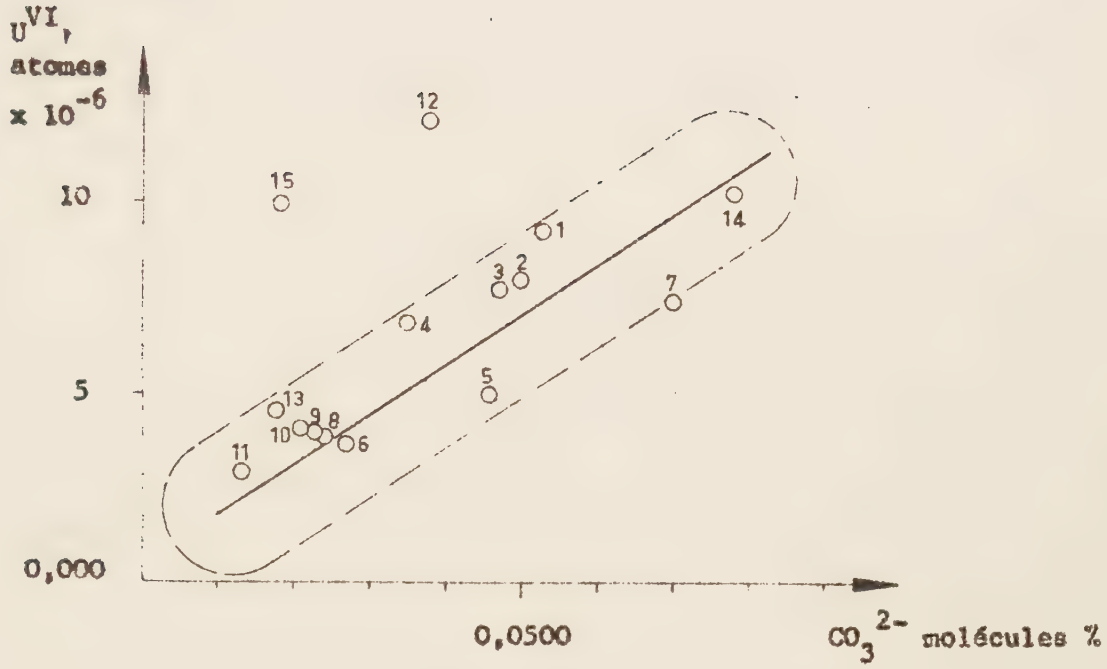


Figure n° 37

Relation $U^{6+}_{lié}$ - CO_3^{2-}

Ainsi, l'uranium IV et l'uranium VI, tous deux liés à l'apatite, doivent coexister lors de la précipitation phosphatée et lors de la croissance des cristaux : le premier peut se substituer au calcium dans le réseau, le second, sous forme uranyle, s'adsorbe vraisemblablement à la surface des cristallites, ou se fixe dans les lacunes de croissance, étant donné sa taille. Finalement, les deux formes sont dispersées au sein des cristaux et simultanément affectées par la diagénèse.

Mais les teneurs, bien qu'importantes, représentent un très petit nombre d'atomes : il y a cinquante fois moins d'atomes d'uranium IV que d'atomes de sodium, et mille fois moins d'atomes d'uranium IV que de molécules de phosphate. Cela correspond à peu près à un atome d'uranium IV pour 230 mailles unités (ALTSCHULER et YOUNG, 1958). On comprend dès lors que les teneurs en uranium IV et en uranium VI restent trop faibles pour créer des modifications structurales appréciables. Néanmoins, elles varient de façon caractéristique avec les teneurs en éléments majeurs et mineurs, pour la grande majorité des échantillons.

* L'uranium VI libre extrait par attaque alcaline n'existe pratiquement pas dans les échantillons de profondeur (cf. figure 30). Il devient plus abondant en surface et correspond donc à des minéraux d'oxydation qui se développent par suite de l'altération du minerai.

IV-422) Répartition des autres éléments

* Parmi les divers éléments de traces analysés pour compléter ce bilan chimique, deux paraissent franchement associés à l'apatite (cf. figure 30).

- Le strontium, présent dans tous les échantillons, est selon toute vraisemblance substitué au calcium. A ce sujet, BLIKOVSKIY et al. (1967) remarquent que les paramètres thermodynamiques du calcium et du strontium sont identiques ($\Delta F°_{298}$ vaut, pour le calcium, - 132,18 kcal, et pour le strontium - 133,2 kcal) : l'isomorphisme des deux ne serait contrôlé alors que par le rapport des concentrations, et la proportion de strontium refléterait celle du bassin de sédimentation.

Les teneurs atomiques en strontium sont environ quatre fois supérieures à celles de l'uranium IV (cf. tableau de la figure 23). Il est pourtant curieux de constater que ces deux éléments, loin de montrer un quelconque antagonisme, évoluent parallélement : on peut se demander s'il ne s'agit que d'une coïncidence, ou si en fait le strontium ne joue pas un certain rôle dans la fixation de l'uranium par la structure.

En tout cas, par son rayon élevé, le strontium contribue également à dilater les paramètres de réseau. Son influence s'ajoute donc à celle des ions OH^-.

- Le manganèse n'existe qu'à d'infimes quantités qui suivent tout de même la teneur en phosphate. Cet élément est ainsi probablement substitué au calcium, sans avoir d'effets notables.

* Le vanadium et le soufre donnent des résultats très dispersés. L'important est de constater que les échantillons contiennent peu ou pas de soufre : substitué au phosphore ou constituant de la pyrite, cet élément n'apparaît finalement pas comme très caractéristique de la zone de cémentation dans notre échantillonnage de travail.

CHAPITRE V

CONCLUSION

Les méthodes d'investigation confirment et complètent les résultats des méthodes d'approche. Elles précisent dans le détail le chimisme de l'apatite, en liaison avec la présence d'uranium.

L'étude des variations des paramètres de réseau laisse prévoir dans l'apatite la substitution CO_3^{2-} - PO_4^{3-}, et d'autres substitutions y superposant leurs effets, cationiques (Sr^{2+} - Ca^{2+}) ou anioniques (CO_3^{2-} - F^- ou OH^- - F^-). Elle permet d'avancer que les modifications de maille constatées proviennent de recristallisations intervenant au cours de la diagénèse.

La spectroscopie infrarouge montre l'existence de la substitution CO_3^{2-} - PO_4^{3-}, décèle également la possibilité d'un remplacement OH^- - F^-, et suggère enfin l'éventualité d'un faible remplacement CO_3^{2-} - F^-.

Reprenant ces considérations, les analyses chimiques distinguent deux groupes d'échantillons :

- un groupe sur stoechiométrique ($Ca^{2+} > 1,66\ PO_4^{3-}$) constitué par les échantillons profonds.

- un groupe sous stoechiométrique ou stoechiométrique ($Ca^{2+} \leq 1,66\ PO_4^{3-}$) constitué par les échantillons superficiels.

Le premier groupe comprend des apatites plus carbonatées et un peu moins fluorées que le second, donc contenant plus d'ions OH^- : ces différences de composition expliquent notamment les propriétés cristallographiques obtenues après les analyses par diffraction X.

Le parallélisme des relations CO_3^{2-} - PO_4^{3-} et Na^+ - PO_4^{3-} indique que le sodium remplace le calcium en diadochie avec le carbonate substitué au phosphate. Mais l'excès de carbonate nécessite en plus un couplage CO_3^{2-} - F^- conservant la charge du groupement PO_4^{3-} lors de son remplacement isomorphe.

En ce qui concerne les éléments en traces, l'uranium total apparaît en fortes teneurs. Il comprend de l'uranium IV et de l'uranium VI lié à l'apatite, et de l'uranium VI libre.

- L'uranium IV constitue en moyenne le tiers de l'uranium total, et dépend de la diadochie Na^+ - CO_3^{2-} vraisemblablement à cause du remaniement diagénétique du gisement. Il ne peut donc que se substituer au calcium dans le réseau, davantage dans les échantillons profonds que les échantillons superficiels, et davantage dans les échantillons pulvérulents que dans les échantillons compacts.

- L'uranium VI représente environ les deux tiers de l'uranium total, lié à l'apatite. Il s'adsorbe sans doute à la surface des cristaux lors de leur croissance, sous forme d'ion uranyle.

Mais malgré les fortes teneurs en uranium IV comme en uranium VI, par rapport à celles relevées habituellement dans les phosphates, cela ne correspond encore qu'à un nombre infime d'atomes dans le réseau apatitique : il est donc impossible de constater des modifications structurales notables prouvant réellement la substitution ou l'adsorption envisagées pour chaque état respectif.

- L'uranium VI libre n'apparaît que dans les échantillons de surface : il se développe aux dépens des formes liées à l'apatite, et entre dans des minéraux d'oxydation.

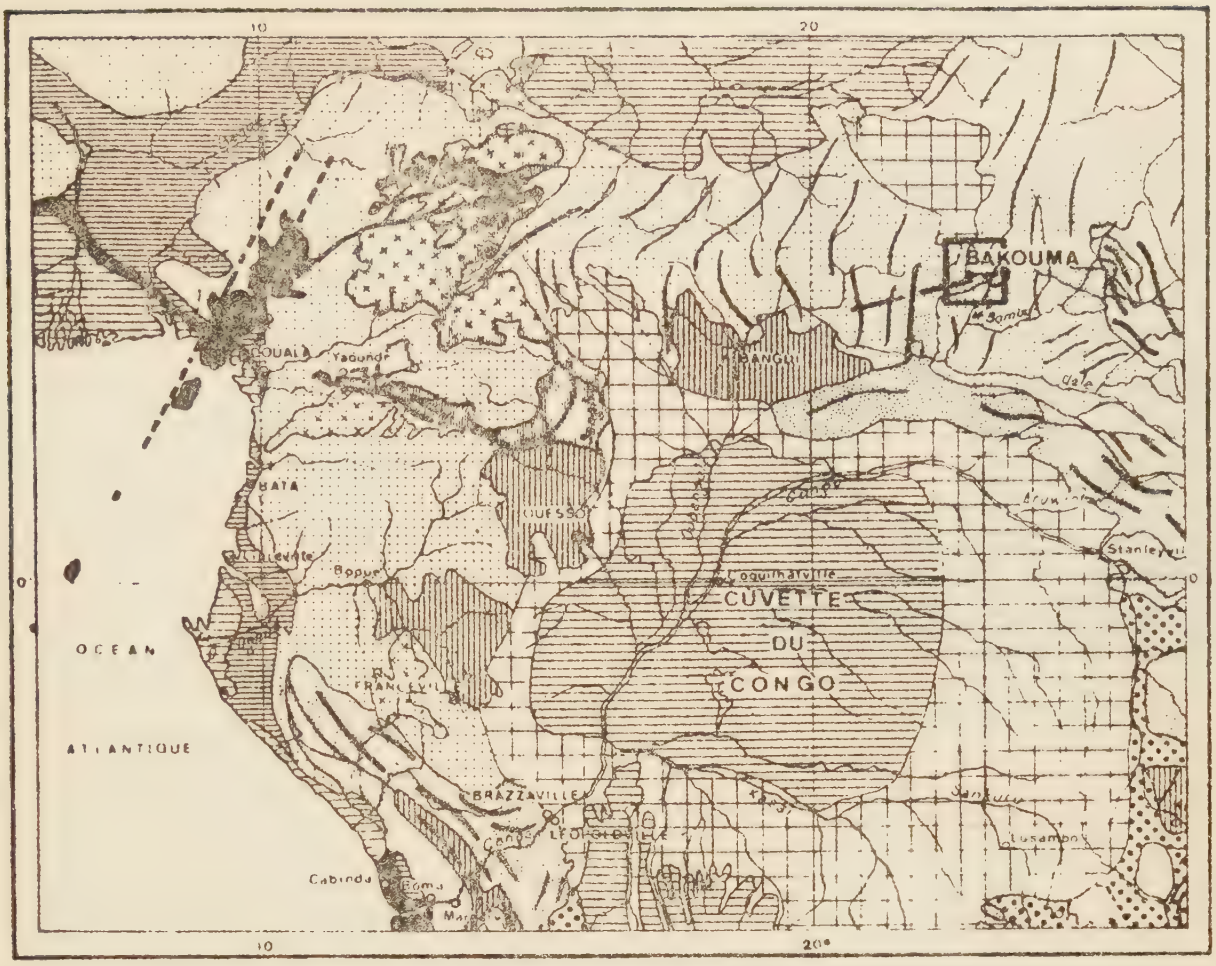
Parmi les autres éléments de traces relevés, seul le strontium est notable : il remplace aussi le calcium, sans antagonisme avec l'uranium dont il pourrait faciliter la fixation. Il contribue de plus à la dilatation des paramètres de réseau remarquée par diffraction X.

A Bakouma, le phosphate est donc bien le facteur de concentration primordial de l'uranium. L'apatite favorise en effet la fixation de cet élément, non seulement à l'état IV dans sa structure, mais encore à l'état VI sur sa surface. Son altération et sa recristallisation restent à l'origine des minéraux uranifères d'oxydation.

L'apatite conserve ainsi un rôle géochimique de premier ordre au cours de la syngénèse et de la diagénèse du gisement phosphaté uranifère lors de son histoire géologique.

P L A N C H E S

CARTE GEOLOGIQUE DE LA CUVETTE DU CONGO



d'après G. BIGOTTE et G. BONIFAS 1968

- Quaternaire indifférencié
  Tertiaire continental
- Tertiaire marin
- Crétacé, Jurassique et Trias marins
- Cretacé et Jurassique continentaux
- Karroo: Sédiments et roches volcaniques
- Précambrien IV pouvant comprendre du Paleozoïque
- Precambrien III
- Precambrien II
- Precambrien I
- Laves crétacées, tertiaires et quaternaires
- Granites anciens
- Granites jeunes
- Failles
- Directions tectoniques
- Situation de la carte géologique de la cuvette de BAKOUMA au 1/1.000.000

ECHELLE

Planche II

Etude à la sonde de Castaing

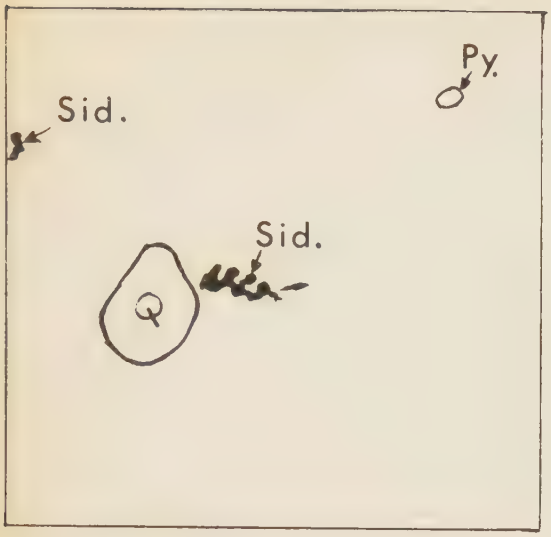


Schéma de la section
(100 x 100 μ)

Image Si Kα

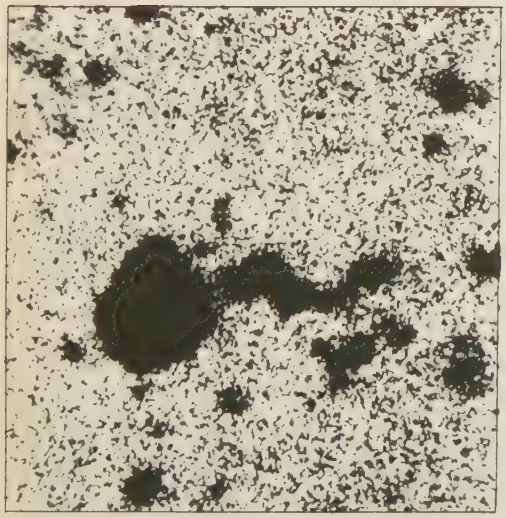


Image P Kα

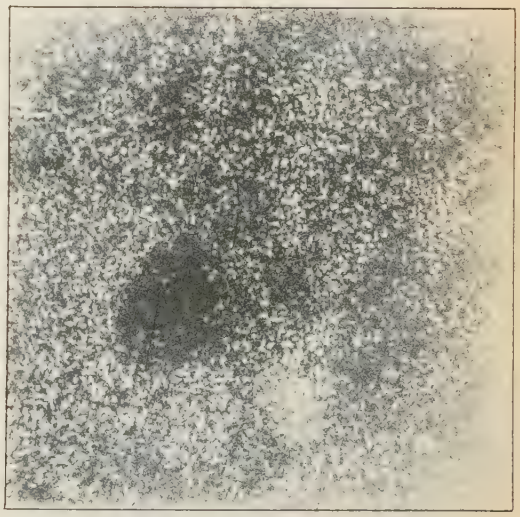


Image U Mβ

Planche III

Etude à la sonde de Castaing
(suite)

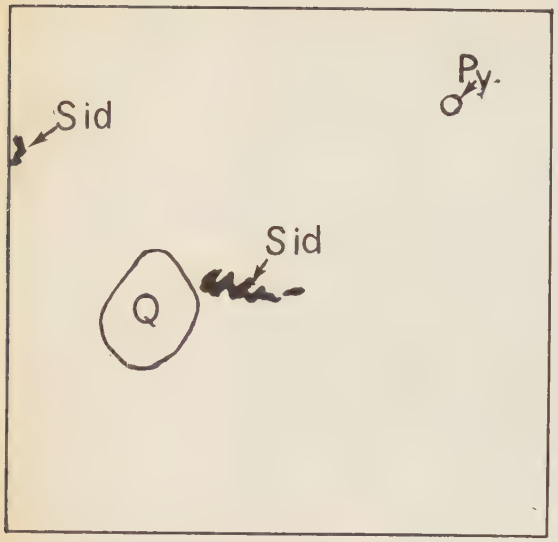


Schéma de la section
(100 x 100μ)

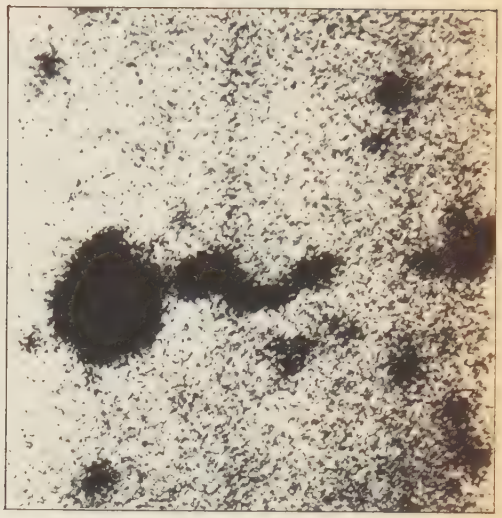


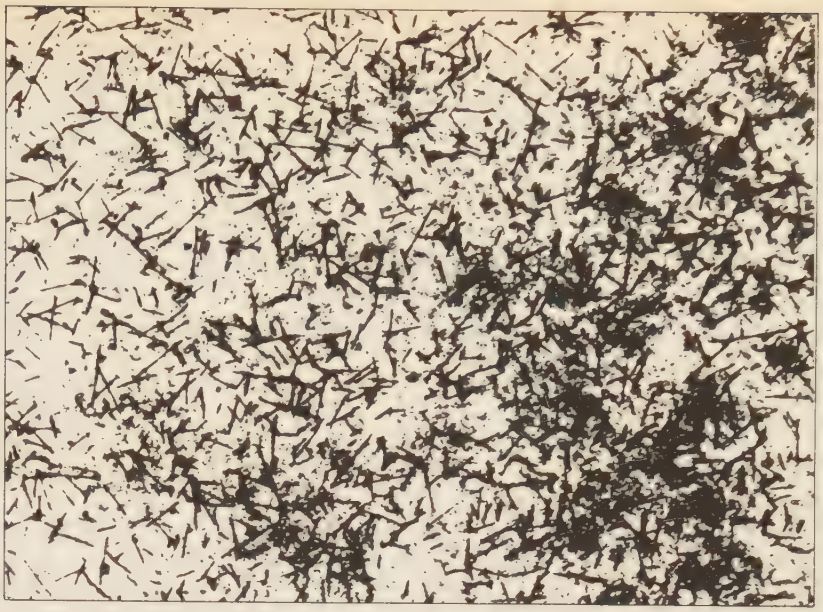
Image Ca Kα

Image Fe Kα

Image S Kα

Planche IV

Etude par autoradiographie



x 272

Activité diffuse (échantillon 14)

x 272

Activité ponctuelle (échantillon 7)

Section de lame mince correspondante

A N N E X E

LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

I - ORIGINE DES SPECTRES MOLECULAIRES

Ces spectres sont provoqués par émission ou absorption de quanta de rayonnement bien défini, quand des transitions se produisent entre certains niveaux d'énergie associés à diverses fonctions orbitales moléculaires. Pour une molécule soumise à un champ électromagnétique, lumineux par exemple, le transfert d'énergie ΔE d'un état quantifié initial E_i à un état quantifié final E_f n'apparaît que si la relation de Bohr est vérifiée, c'est-à-dire :

$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu$$

h = constante de Planck

$\nu = \frac{c}{\lambda}$ est la fréquence associée à la radiation lumineuse de longueur d'onde λ et de vitesse c

$\Delta E > 0$ correspond à une absorption de rayonnement

$\Delta E < 0$ correspond à une émission de rayonnement

Mais tout état d'énergie moléculaire est, en première approximation, la somme :

- de l'énergie de rotation E_r de la molécule entière
- de l'énergie de vibration E_v des atomes constitutifs
- de l'énergie de mouvement E_e des électrons de la molécule entière

(on peut négliger l'énergie de translation E_T de la molécule qui est couramment faible).

Donc l'énergie totale $E = E_r + E_v + E_e$ dépend de trois termes quantifiés dont chacun varie de façon discontinue, ce qui permet d'observer des spectres :

- rotation pure, caractérisant des transitions entre les niveaux de rotation appartenant à un même niveau de vibration, pour des longueurs d'onde supérieures à 100 μ (ou des nombres d'onde, inverses de la longueur d'onde exprimée en cm, inférieurs à 100 cm^{-1}). C'est le domaine de l'infrarouge lointain.

- de vibration - rotation, dûs aux transitions entre les niveaux de vibration dans les limites d'un même état électronique, pour des longueurs d'onde comprises entre 1 μ et 100 μ (ou des nombres d'onde entre 10.000 cm^{-1} et 100 cm^{-1}). C'est le domaine courant d'utilisation de l'infrarouge, moyen ou proche.

- électroniques, liés à des transitions entre niveaux électroniques, pour des longueurs d'onde inférieures à 1 μ (ou des nombres d'onde supérieurs à 10.000 cm^{-1}). Ces spectres s'étendent dans le domaine visible et l'ultraviolet.

II - PARTICULARITES DU RAYONNEMENT INFRAROUGE

II-1) Cas d'une vibration pure

Les mouvements de vibration des atomes de la molécule autour de leur position d'équilibre sont généralement très compliqués. Ils peuvent néanmoins toujours être résolus, du moins en première approximation, en une somme de vibrations normales. On démontre que, pour chaque vibration normale, les atomes vibrent selon un mouvement rectiligne sinusoïdal, à la même fréquence fondamentale ν et tous en phase.

Le nombre des vibrations normales n'est pas quelconque : 3 N coordonnées sont nécessaires pour décrire le mouvement de vibration d'une molécule à N atomes (à raison de 3 coordonnées par atome). Mais il faut déduire 3 coordonnées définissant le mouvement de translation de la molécule dans son ensemble, et 3 coordonnées définissant son mouvement de rotation (2 si la molécule est linéaire). Le mouvement résultant de vibration est donc la superposition de 3 N - 6 vibrations (3 N - 5 si la molécule est linéaire). C'est le nombre des vibrations normales possibles.

Cependant, toutes ne sont pas sensibles au rayonnement infrarouge : pour qu'une vibration normale soit active il faut :

- qu'elle modifie le moment dipolaire de la molécule.

- qu'elle produise une transition entre un état initial défini par un nombre quantique de vibration v_i et un état final défini par un nombre quantique de vibration v_f telle que $v_f - v_i = \pm 1$.

- qu'elle soit conforme aux conditions imposées par la symétrie de la molécule.

II-2) Interaction entre rotation et vibration

La molécule libre est animée d'un mouvement de rotation qui a lieu en même temps que son mouvement de vibration. On observe ainsi une structure fine complexe, surimposée aux bandes de vibrations, caractéristique de l'état de rotation.

II-3) Application à l'état solide

Cette structure spectrale fine disparaît peu à peu à mesure que l'état condensé s'accentue. A l'état solide il n'existe plus de mouvement de rotation et le spectre ne montre que des bandes de vibrations.

De plus, les interactions moléculaires gênent les mouvements de vibration des groupements. Cela se traduit par une augmentation des longueurs d'onde d'absorption et un élargissement des bandes.

Enfin, les forces de liaison intermoléculaires peuvent modifier la symétrie et le moment diplaire de certains groupements : il en résulte que des bandes théoriquement interdites apparaissent sur le spectre.

A l'état solide cristallisé, on remarque un nouveau genre de vibrations, les vibrations de réseau. Ces mouvements, surtout actifs en infrarouge lointain, caractérisent les vibrations des molécules les unes par rapport aux autres dans le cristal.

III - INTÉRÊT DU RAYONNEMENT INFRAROUGE

L'examen général d'un spectre permet d'abord d'identifier les constituants d'une substance quelconque soumise au rayonnement. L'attribution des fréquences d'absorption relatives à un groupement moléculaire donné apporte ensuite des renseignements sur la symétrie propre de la molécule, sur la symétrie du site où elle se trouve, et sur son état énergétique : on peut éventuellement connaître les

forces de liaison et les déformations dues à l'influence de l'environnement structural. Enfin, l'estimation des intensités relatives à ces bandes est susceptible de fournir des résultats analytiques intéressants.

On comprend dès lors la position privilégiée qu'occupe actuellement la spectroscopie infrarouge dans l'étude des structures moléculaires.

IV - BIBLIOGRAPHIE

BAVEREZ M. (1966) - Contribution à l'étude des groupements superficiels des gels de silice.
Thèse de Doctorat ès-Sciences, Nancy.

HAIR L.M. (1967) - Infrared spectroscopy in surface chemistry.
Marcel Dekker Inc., New-York.

HERZBERG G. (1967) - Molecular spectra and molecular structure :
I - Spectra of diatomic molecules.
II - Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules.
Van Nostrand Company Inc., London.

NAKAMOTO K. (1963) - Infrared spectra of inorganic and coordination compounds.
John Wiley and Sons Inc., New-York.

B I B L I O G R A P H I E

ADLER H.H. (1964) - Infrared spectra of phosphate minerals : symetry and substitutional effects in the pyromorphite series.
Am. Min., 49, pp. 1002-1015.

ALTSCHULER Z.S., CLARKE R.S. (1958) - Determination of the oxidation state of uranium in apatite and phosphorite deposits.
Geoch. et Cosmoch. Acta, 13, pp. 127-142.

ALTSCHULER Z.S., YOUNG E.J. (1958) - Geochemistry of uranium in apatite and phosphorite.
U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 314 D.

ATKIN D., DAVIDSON C.F. (1952) - On the occurrence of uranium in phosphate rock.
XIXè Congr. Géol. Intern., Sect. XI, pp. 13-31. Alger.

AMES L.L. (1959) - The genesis of carbonate apatites.
Econ. Geol. 54, pp. 829-841.

BADDIEL C.B., BERRY E.E. (1966) - Spectra structure correlations in hydroxy and fluorapatite.
Spectroch. Acta 22, pp. 1407-1416.

BAES C.F. Jr. (1953) - The reduction of uranium VI by ferrous iron in phosphoric acid solution : the formal electrode potential of the U (IV) / (VI) couple.
ORNL 1581. U.S. Atomic Energy Comm. Tech. Inf. Service Extension, Oak Ridge, Tenn.

BARRAUD J. (1960) - Principes de radiocristallographie.
Masson et Cie, Ed., Paris.

BARR J.R. (1955) - Uranium production from phosphate rocks.
Remarks at 39th Ann. Mtg. Florida Eng. Soc., Daytona Beach, Florida.
U.S. Atomic Energy Comm.

BEATTY L.B., GULDBRANSEN R.A., KRAMER J.R., MAYS R.E. (1966) - Carbonate bearing apatite from Faraday Township, Ontario, Canada.

BEEVERS C.A., MAC INTYRE D.B. (1946) - The atomic structure of fluorapatite and its relation to tooth and bone material.
Mineralog. Mag., 27, pp. 254-257.

BHATNAGAR V.M. (1967) - Infrared spectra of fluorapatite and fluorchlorapatite.
Experentia, 23, pp. 10-12.

BIGOTTE G., BONIFAS G. (1968) - Faits nouveaux sur la géologie de la région de Bakouma.
Chr. Min. Rech. Min., 370, pp. 43-46.

BLANCHET M.L., MALAPRADE L. (1967) - Méthode rapide de dosage des principaux éléments d'une roche silicatée.
Chim. Anal., 49, pp. 11-27.

BLISKOVSKIY V.Z., SMIRNOV A.I. (1966) - Radioactivity of phosphorites.
Geoch. Intern., 3, pp. 563-567.

BLISKOVSKIY V.Z., ROMANOVA L.V., YEFIMOVA V.A. (1967) - The strontium contents of phosphorites.
Geoch. Intern., 6, pp. 1186-1190.

BONEL G., MONTEL G. (1966) - Sur l'introduction des ions CO_3^{--} dans le réseau des apatites calciques.
C.R. Acad. Sci., Paris, 263 C, pp. 1010-1013.

BROPHY G.P., NASH J.T. (1968) - Compositional, infrared, X-ray analysis of fossil bone.
Am. Min., 53, pp. 445-454.

CHARLOT G., TREMILLON B. (1959) - Les réactions électrochimiques.
Masson et Cie, Ed., Paris.

COPPENS R. (1949) - Etude de la radioactivité de quelques roches par l'émulsion photographique.
Thèse Dr. Sc. Phys., Paris.

COPPENS R. (1957) - L'utilisation de la plaque photographique nucléaire pour l'étude de la radioactivité des roches.
Ind. Chim., 2, pp. 42-45.

DENISOV A.Z., DUDKIN O.B., ELINA N.A. (1961) - Dependence of the physical properties of apatite on the admixture of rare earths and strontium.
Geochemistry, 8, pp. 718-730.

DUCHATELLE G. (1967) - Dosages des espèces minéralogiques contenant l'ion CO_3^{2-} et l'ion SO_4^{2-} dans les minerais phosphatés sédimentaires.
Coll. Intern. sur les Phosphates minéraux solides. Toulouse, vol. 1, pp. 25-28.

FRAZIER A.W., LEHR J.R., MAC CLELLAN G.H., SMITH J.P. (1967) - Characterization of apatites in commercial phosphate rocks.
Coll. Intern. sur les Phosphates minéraux solides. Toulouse, vol. 2, pp. 29-44.

HENDRICKS S.B., HILL W.L. (1950) - The nature of bone and phosphate rocks.
Natl. Acad. Sc. Proc., 36, pp. 731-737.

HERMAN C., LOHRMANN O., PHILIPP H. (1928-1932) - Zeitschrift für Kristallographie : Strukturbericht, Band II.
Akademische Verlagsgesellschaft. Leipzig.

HERZBERG G. (1968) - Molecular spectra and molecular structure : II - Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules.
Van Nostrand Co, Inc., London.

JONES R.F., GALE P., HOPKINS P., POWELL L.N. (1965) - A simple and rapid titrimetric method for the determination of carbon in iron and steel.
Analyst, 90, pp. 623-628.

KLEIN E., LEGEROS J.P., LEGEROS R.Z., TRAUTZ O.R. (1967) - Apatite crystallites : effects of carbonate on morphology.
Science, 155, pp. 1409-1411.

KLEIN E., LEGEROS J.P., LEGEROS R.Z., TRAUTZ O.R. (1969) - Two types of carbonate substitution in the apatite structure.
Experientia, 24, 5, pp. 5-7.

LEHR J.R., SMITH J.P. (1966) - An X-ray investigation of carbonate apatites.
Journ. Agr. Food Chem., 14, pp. 342-349.

MAC CONNEL D. (1965) - Crystal chemistry of hydroxyapatite.
Arch. Oral Biol., 10, pp. 421-431.

MAIN E.R., MULRYAN B.J., NEUMAN M.W., NEUMAN W.F. (1949) - The deposition of uranium in bone, V-ion exchange studies.
Jour. biol. chem., 179, pp. 335-340.

MAIN E.R., MULRYAN B.J., NEUMAN M.W., NEUMAN W.F. (1949) - The deposition of uranium in bone, V-ion competition studies.
Jour. biol. chem., 179, pp. 341-348.

MEHMEL M. (1930) - Uber die Struktur des Apatits.
Zeit. Krist., 75, pp. 323-331.

MESTRAUD J.L. (1952) - Formation du socle en Oubangui-Chari central.
XIXè Congr. Géol. Intern., New-Dehli.

MESTRAUD J.L. (1953) - Notice explicative sur la feuille Bangassou - Ouest, carte géologique de reconnaissance à l'échelle du 1/500.000è. Paris.

MESTRAUD J.L. (1964) - Esquisse tectonique de l'Afrique Centrale. Comm. Carte Géol. Monde, XXIIè Congr. Géol. Intern., New-Dehli.

MOORE G.W. (1954) - Extraction of uranium from aqueous solutions by coal and other materials.
Econ. Geol., 49, pp. 652-658.

MUROWCHICK B.L., WHIPPO R.E. (1967) - The crystal chemistry of some sedimentary apatites.
Trans. Soc. Min. Eng., 238, pp. 257-263.

NARAY-SZABO S. (1930) - The structure of apatite.
Zeit. Krist., 75, pp. 387-398.

RAZUMNAYA Ye. G., SEREBRYAKOVA M.B. (1962) - Form of the occurrence of uranium in apatite.
Dokl. Ac. Sci., U.R.S.S., Earth Science Sections, 143, n° 6, pp. 153-156.

SIMPSON D.R. (1964) - The nature of alkali carbonate apatites.
Am. Mineralogist., 49, pp. 363-376.

SCHREYER J.M. (1955) - The solubility of U^{IV} orthophosphates in phosphoric acid solutions.
Journ. Am. Chem. Soc., 77, pp. 2972-2974.

SIMPSON D.R. (1968) - Substitutions in apatite : I - Potassium bearing apatites.
Am. Mineralogist., 53, pp. 432-444.

STROBEL H.A. (1962) - Les méthodes physiques en chimie.
Masson et Cie, Ed., Paris.

STRUTT R. (1908) - The accumulation of helium in geological time.
Proc. Roy. Soc. London, ser. A, 81, pp. 272.

UNY G., VIGUIE J.C. (1960) - La détermination polarographique de la stoechiométrie du dioxyde d'uranium.
Rapport C.E.A. - R 3029, C.E.N. Grenoble.

VINOGRADOV A.Z. (1956) - Regularity of distribution of chemical elements in the earth's crust.
Geoch. Intern. 1, pp. 1-43.

WINAND L. (1967) - Etude physicochimique de diverses carbonatapatites.
Coll. Intern. sur les Phosphates minéraux solides. Toulouse, vol. 1, pp. 72-75.

YOUNG R.A. (1967) - Dependence of apatite properties on crystal structural details.
Trans. New-York Ac. Sc., 29, ser. II, pp. 949-959.

ZUSSMAN J. (1967) - Physical methods in determinative mineralogy.
Academic Press, Ed., London.

NOM DE L'ETUDIANT : GONY Jean-Noël

Nature de la thèse : Docteur-Ingénieur

Vu, Approuvé

et Permis d'Imprimer

NANCY, le 24 Juin 1969

Le DOYEN

J. AUBRY